Nº D'ORDRE au C.N.R.S
AO 7793

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel HUBIN

COMPORTEMENT OHMIQUE ET THERMOELECTRIQUE IN SITU, ENTRE -100°C ET +100°C DE COUCHES MINCES D'OR ET D'ARGENT PREPAREES EN ULTRA-VIDE.

Soutenue le 28 Novembre 1972

MM. A. COLOMBANI,	Professeur à l'Université de ROUEN Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de ROUEN.	Président
P. ROUARD,	Membre de l'Institut Professeur à l'Université d'AIX-MARSEILLE I	
J. SAUREL,	Professeur, Président de l'Université de VILLETANEUSE	Examinateurs
P. VALENTIN,	Professeur à l'Université de ROUEN Directeur de l'Institut Scientifique de Haute-Normandie	
J. BOUAULT,	Maître de conférences à l'Université de ROUEN.	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544705_0026

Nº D'ORDRE au C.N.R.S
AO 7793

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel HUBIN

COMPORTEMENT OHMIQUE ET THERMOELECTRIQUE IN SITU, ENTRE -100°C ET +100°C DE COUCHES MINCES D'OR ET D'ARGENT PREPAREES EN ULTRA-VIDE.

Soutenue le 28 Novembre 1972

MM. A. COLOMBANI,	Professeur à l'Université de ROUEN Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de ROUEN.	Président
P. ROUARD,	Membre de l'Institut Professeur à l'Université d'AIX-MARSEILLE I	Examinateurs
J. SAUREL,	Professeur, Président de l'Université de VILLETANEUSE	
P. VALENTIN,	Professeur à l'Université de ROUEN Directeur de l'Institut Scientifique de Haute-Normandie	
J. GOUAULT,	Maître de conférences à l'Université de ROUEN.	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A ma femme

A mes enfants

A Monsieur le Professeur COLOMBANI, Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Rouen, j'exprime ma profonde reconnaissance pour l'intérêt très grand et l'attention particulière qu'il a manifestés pour ce travail.

Que Messieurs les Professeurs ROUARD, Membre de l'Institut, SAUREL, Président de l'Université de Villetaneuse, VALENTIN, Directeur de l'Institut Scientifique de Haute Normandie et Monsieur GOUAULT, Maître de Conférences, qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à mon travail par leur participation au jury, veuillent bien trouver ici l'expression de mes remerciements les plus vifs.

A Monsieur GOUAULT, mon Directeur de Thèse, j'exprime mon entière gratitude pour ses précieux conseils et la confiance amicale qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie vivement Monsieur DARRIGO, Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen qui a bien voulu que ce travail soit effectué dans les locaux de l'I.N.S.C.I.R. au laboratoire de Thermoélectricité que dirige Monsieur GOUAULT, en liaison avec le laboratoire des Couches Minces du Professeur COLOMBANI.

Je remercie également Monsieur SELLA, Maître de Recherches, qui a permis que soit effectué un travail d'analyse structurale en microscopie et diffraction électroniques au laboratoire des Rayons X du C.N.R.S. de Bellevue, où lui-même et ses collaborateurs m'ont apporté leur précieux concours.

Je remercie enfin Monsieur GUYOT, technicien, de son aide dévouée et efficace.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Dans le cadre de la théorie moderne du solide, il apparaît intéressant de déterminer certains paramètres de la structure électronique des métaux nobles, tels le libre parcours moyen des électrons de conduction (lpm) et la dépendance avec l'énergie de ce lpm et de l'aire libre de la surface de Fermi.

Une méthode élégante pour atteindre la connaissance de ces paramètres, consiste à étudier le comportement ohmique et thermoélectrique d'un échantillon du matériau dont l'une des dimensions est de l'ordre de grandeur du lpm, ce qui peut être obtenu par la technique des couches minces préparées dans des conditions telles que leur structure soit la plus voisine possible de celle du métal massif. C'est ce procédé que nous avons retenu.

De nombreux chercheurs (1)(10)(12)(16) ont étudié l'effet dimensionnel d'une couche mince sur les propriétés ohmiques d'un matériau en vue d'en tirer des conséquences sur le comportement électronique à l'état massif du matériau étudié. Les propriétés ohmiques seules ne permettent pas en général de déterminer les paramètres électroniques du matériau, en particulier en ce qui concerne la surface de Fermi. Par contre cette détermination devient possible grâce à l'étude conjointe des propriétés ohmiques et thermoélectriques, laquelle requiert des mesures délicates dans des conditions difficiles à réaliser.

A ce jour, peu d'auteurs ont effectué de travaux précis dans le domaine de la thermoélectricité des couches minces métalliques. Une première étude ayant été menée au laboratoire par J. Gouault (33) sur le cuivre, il nous est apparu souhaitable de poursuivre les travaux sur l'argent et l'or afin d'établir une comparaison entre ces trois métaux nobles dans le but de préciser les analogies éventuelles de comportement ohmique et thermoélectrique et de vérifier si l'hypothèse émise pour expliquer les propriétés thermoélectriques du cuivre s'applique aussi aux autres métaux du groupe et peut être incluse dans une théorie (40) plus générale exposée ci-après.

Compte tenu des enseignements de cette première étude et des résultats déjà publiés par divers auteurs sur les propriétés des couches minces d'or (19)(23)(24)(78) ou d'argent (71)(75) obtenues en vide classique, il s'est avéré nécessaire avant d'entreprendre une étude systématique des couches, d'améliorer les techniques de mesure et de préparation des couches afin d'avoir des conditions expérimentales parfaitement définies et reproductibles. Le nombre de paramètres à mesurer étant tel qu'un opérateur ne peut suivre avec suffisamment de continuité et de précision leurs variations dans le temps, nous avons été amenés à mettre au point un appareillage séquentiel très élaboré permettant d'automatiser au maximum le cycle complet d'une manipulation comportant l'obtention d'un environnement d'ultra-vide adéquat, la préparation puis les traitements thermiques et la détermination des propriétés des couches.

Nous présenterons successivement dans ce mémoire :

1) l'exposé de l'état actuel de nos connaissances et interprétations de la théorie de la conductibilité et de la thermoélectricité des métaux monovalents à l'état massif et à l'état de couche mince permettant de définir les principes des techniques de détermination des paramètres de la structure électronique du métal.

2) une partie technologique définissant la procédure expérimentale adoptée et ses justifications.

3) l'ensemble de nos résultats de mesures ohmiques et thermoélectriques.

4) les conséquences théoriques de ces résultats concernant la structure électronique de l'or et l'argent à l'état massif.

En outre, il est joint quatre annexes relatives à des dispositifs métrologiques que nous avons réalisés.

S O M M A I R E

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 PROPRIETES OHMIQUES ET THERMOELECTRIQUES DES METAUX MONOVALENTS

I - Théorie quantique du comportement des électrons de valence dans un métal monovalent

1) En l'absence de champ électrique ou thermique appliqué

a) Théorie monoélectrique

b) Répartition énergétique des électrons de valence

2) En présence de champ électrique et/ou thermique appliqué

a) Equation de Boltzmann

b) Cas particuliers importants

b.1 : champ électrique dû à un générateur extérieur

b.2 : cas d'un matériau soumis à un gradient de température

II - Théorie de la conductivité des métaux monovalents à l'état massif

III - Cas des couches minces

1) Causes d'augmentation de résistivité

2) Théorie de Fuchs-Sondheimer

3) Travaux récents

IV - Pouvoir thermoélectrique d'un conducteur métallique massif

1) Champ électromoteur et f.e.m. d'effet Seebeck

2) Causes : diffusion, phonon-drag

3) Cas de la diffusion des électrons

4) Influence de la densité d'états de mouvement dans le cas de la diffusion des électrons pour un métal massif

a) par utilisation de la fonction de transfert de Boltzmann

b) par utilisation de la concentration électronique

5) Rôle de la surface de Fermi

V - Effet dimensionnel d'une couche mince sur le pouvoir thermoélectrique

1) Explication intuitive

2) Explication mathématique

VI - Conséquences pratiques

1) Renseignements sur la structure électronique du matériau

a) Détermination du libre parcours moyen et de l'aire de la surface de Fermi

b) Détermination de $\left(\partial \log l_\infty / \partial \log W\right)_{W_F}$ et $\left(\partial \log A / \partial \log W\right)_{W_F}$

2) Conditions à réaliser

a) Nature des couches

b) Domaine de température

CHAPITRE 2 PROCEDURE EXPERIMENTALE

I - Disposition expérimentale d'étude

II - Position du problème

III - Réalisation d'un environnement adéquat

1) Groupe de pompage

a) Système de pompage

b) Bride porte -substrat

c) Améliorations apportées

2) Mise en oeuvre

IV - Détermination des caractéristiques et propriétés fondamentales des couches étudiées

1) Problème de la mesure des épaisseurs des couches

a) Procédé retenu

b) Principe de la méthode piézoélectrique

c) Précision

2) Détermination des températures superficielles

a) Position du problème

b) Capteur thermométrique

c) Etude rhéoélectrique

d) Vérification expérimentale

3) Détermination des propriétés ohmiques

a) Dispositif de mesure de résistance

b) Dispositif de contrôle programmé de température

4) Détermination des f.e.m. thermoélectriques

a) Principe retenu

b) Processus de mesure

c) Précision des mesures

V - Pratique opératoire adoptée

1) Obtention des couches

a) Electrodes

b) Obtention de la première couche

c) Justification du choix des conditions de préparation d'une couche mince

2) Traitements thermiques et mesures

a) Processus de stabilisation

b) Détermination des propriétés ohmiques en fonction de la température

c) Détermination du pouvoir thermoélectrique

3) Processus de superposition des couches

a) Mode opératoire

b) Justification de ce procédé

CHAPITRE 3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - Action d'un traitement thermique sur la résistivité et la structure

1) Expérimentation préliminaire dans le cas des couches d'argent

2) Cas de l'or

3) Conséquences pratiques

a) Vieillissement à température ambiante

b) Vitesse et température de recristallisation

c) Température critique

d) Procédure de recuit adopté

4) Etude structurale

a) Préparation des couches en vue de l'étude structurale

b) Opérations de vérification

c) Interprétation des résultats

II - Propriétés ohmiques des couches d'or et d'argent

1) Cas des couches d'or

a) Variation de la résistance avec la température

b) Détermination du coefficient de température de la résistance

c) Expression de la conductibilité en fonction de l'épaisseur

2) Cas des couches d'argent

III - Propriétés thermoélectriques

1) Cas de l'or

a) f.e.m. $\textcircled{H}_{Au^*/Au\infty}$ en fonction de θ

b) Variation du pouvoir thermoélectrique avec l'épaisseur

2) Cas des couches d'argent

3) Remarque concernant la reproductibilité des résultats

CHAPITRE 4 CONSEQUENCES THEORIQUES

I - Libre parcours moyen

1) Principe de la méthode de détermination

2) Mode opératoire

3) Résultats obtenus dans le cas de l'argent

4) Cas de l'or

5) Précision des déterminations

6) Autres remarques

II - Pouvoir thermoélectrique

1) Détermination de $\left(\frac{\partial \log \ell_\infty}{\partial \log W}\right)_{W_F}$

2) Détermination de $\left(\frac{\partial \log A}{\partial \log W}\right)_{W_F}$

3) Conséquences théoriques concernant la surface de Fermi

CONCLUSION

ANNEXES

1 - Méthode analogique de détermination des températures superficielles

2 - Microbalance électrostatique asservie

3 - Régulateur de température pour microbalance à quartz vibrant

4 - Amplificateur galvanométrique transistorisé à compensation automatique de dérive pour la mesure des faibles d.d.p.

C H A P I T R E 1

PROPRIETES OHMIQUES ET THERMOELECTRIQUES DES METAUX MONOVALENTS

I - THEORIE QUANTIQUE DU COMPORTEMENT DES ELECTRONS DE VALENCE DANS UN METAL MONOVALENT

1) En l'absence de champ électrique et/ou thermique appliqué

a) théorie monoélectronique

Les propriétés de transport des métaux (conductivité électrique, conductivité thermique, thermoélectricité...), en particulier des métaux monovalents, peuvent être interprétées par la théorie de l'électron quasi-libre. Un électron de valence dans un cristal est soumis d'une part aux attractions électrostatiques dues aux ions positifs, d'autre part aux interactions avec les autres électrons.

La mécanique quantique associe à tout électron une fonction d'onde de la forme

$$\phi_{(t)} = u(\vec{k},\vec{r}) \cdot e^{j\vec{k}\vec{r}} \cdot e^{-2\pi\nu t}$$

solution d'une équation de Schrödinger du type

$$j\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi + U\phi$$

où $\vec{r}$ est le vecteur de position, U l'énergie potentielle périodique correspondante et $\vec{k}$ le vecteur d'onde associé à l'électron.

b) répartition énergétique des électrons de valence

Dans un métal monovalent, les électrons caractérisés par leur énergie W et leur vecteur d'onde $\vec{k}$, sont répartis énergétiquement à l'équilibre dans la première zone de Brillouin selon la statistique de Fermi-Dirac, grâce à la fonction

$$f_o = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{W - W_F}{k_B \theta}\right)}$$

La surface de Fermi, délimitant dans l'espace des phases (des $\vec{k}$) les états occupés à θ = OK, dépend des caractéristiques structurales (zone de Brillouin) et électronique (énergie de Fermi W_F) du métal considéré. Sa connaissance est particulièrement utile pour la compréhension de certaines propriétés des matériaux.

2) En présence de champ électrique et/ou thermique appliqué

a) Equation de Boltzmann

En présence de perturbations, l'équation de Boltzmann permet de calculer la répartition statistique dynamique f des électrons de valence dans les états de mouvement. Son expression générale en régime permanent est de la forme

$$\frac{e\vec{E}}{\hbar} \overrightarrow{\text{grad}}_{(\vec{K})} f + \vec{V} \overrightarrow{\text{grad}}_{(\vec{r})} f = \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{collisions}}$$

(e charge négative de l'électron)

où le premier terme exprime le gradient dans l'espace réciproque et le second dans l'espace des positions.

b) Cas particuliers importants

b.1 : champ électrique $\vec{E}$ seul, dû à un générateur extérieur

Dans ce cas, la température étant constante, l'équation de Boltzmann se réduit à :

$$\frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}_{(\vec{K})} f = \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{collisions}}$$

il en résulte un courant dont le vecteur densité s'exprime par :

$$\vec{J} = \frac{2}{(2\pi)^3} \iiint e \vec{V}_{(\vec{K})} \, dK_x \, dK_y \, dK_z = \vec{\vec{\sigma}} \vec{E}$$

$\vec{\vec{\sigma}}$ étant le tenseur de conductivité égal à un scalaire σ dans le cas d'un réseau cubique ou d'un échantillon polycristallin.

b.2 : cas d'un matériau soumis à un gradient de température $\overrightarrow{\text{grad}}\,\theta$ (avec $\vec{J} = 0$).

Il existe un champ électrique $\vec{E}_s$ dû à un champ électromoteur $\vec{E}_m$ (dont nous donnerons l'expression ci-après) qui n'est pas dû à un générateur extérieur, mais est la conséquence du gradient thermique. Dans ces conditions l'équation de Boltzmann prend la forme

$$\frac{e\vec{E}_s}{\hbar} \overrightarrow{\text{grad}}_{(\vec{K})} f + \vec{V} \overrightarrow{\text{grad}}_{(\vec{r})} f = \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{collisions}}$$

où $\vec{E}_s$ et $\overrightarrow{\text{grad}}\,\theta$ sont liés du fait que $\vec{J}$ est nul.

nota : f dans les opérations de gradient f est pris égal à f_o.

II - THEORIE DE LA CONDUCTIVITE DES METAUX MONOVALENTS A L'ETAT MASSIF

Selon la théorie moderne du solide, la résistance électrique d'un métal est due à la diffusion des électrons de conduction, d'une part par les défauts du réseau cristallin et, d'autre part, par les collisions avec les phonons.

Dans un matériau comportant N électrons de conduction par unité de volume, dotés de temps de relaxation τ , se déplaçant sous l'effet d'un champ unidimensionnel $\vec{E}_x$ dirigé suivant un axe Ox, l'équation de Boltzmann se présente sous la forme

$$\frac{e\vec{E}_x}{\hbar} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}_{(\vec{K})} f_o = -\frac{f - f_o}{\tau}$$

sachant que $\overrightarrow{\text{grad}}_{(\vec{K})} f_o = \frac{\partial f_o}{\partial W} \overrightarrow{\text{grad}}_{(\vec{K})} W$ et que la vitesse de groupe des électrons

$$\vec{V}_{(\vec{K})} = \frac{1}{\hbar} \overrightarrow{\text{grad}}_{(\vec{K})} W$$

on a

$$e\vec{E}_x \cdot \vec{V}_{(\vec{K})} \frac{\partial f_o}{\partial W} = -\frac{f - f_o}{\tau} \qquad \text{soit} \qquad f = f_o - \tau e \vec{E}_x \cdot \vec{V}_{(\vec{K})} \frac{\partial f_o}{\partial W}$$

on en déduit alors la densité de courant qui s'exprime par

$$J_x = \frac{2}{(2\pi)^3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} e V_x f \, \overline{d^3K} \qquad \text{avec} \quad \overline{d^3K} = dK_x dK_y dK_z$$

$$J_x = \frac{2E_x}{(2\pi)^3} \iiint - e^2 \tau V_x^2 \frac{\partial f_o}{\partial W} \overline{d^3K} = \sigma_\infty E_x$$

où σ_∞ (scalaire, le matériau étant cubique et de plus polycristallin) représente la conductivité du matériau massif. On montre que

$$\sigma_\infty = \frac{1}{\rho_\infty} = \frac{e^2}{12\pi^3} \iint \tau V^2 \frac{dS_F}{|\overrightarrow{\text{grad}}_{(\vec{K})} W|}$$

dS_F étant un élément de la surface de Fermi du métal sur laquelle l'intégration est effectuée. En introduisant le libre parcours des électrons $l_{(\vec{K})} = \tau_{(\vec{K})} \cdot V$ on obtient :

$$\frac{1}{\rho_\infty} = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \iint l_{(\vec{K})} \, dS_F = e^2 l_\infty A / 12\pi^3 \hbar$$

où A est l'aire de la surface de Fermi et $l_\infty = \frac{1}{A} \iint l_{(\vec{K})} \, dS_F$ le libre parcours moyen des électrons de conduction (1pm).

Ce résultat, dû à Chambers (18), montre que la résistivité dépend essentiellement des propriétés des électrons au voisinage de la surface de Fermi. Si l'on suppose le matériau isotrope, on peut montrer que :

$$\rho_\infty = \frac{m^x}{Ne^2\tau} = \frac{m^x V}{Ne^2 \ell_\infty}$$ (m^x masse effective des électrons)

En admettant que N est indépendant de la température, on voit que le produit $\rho_\infty \cdot \ell_\infty$ est une constante du matériau, permettant en outre de déterminer l'aire A de la surface de Fermi.

III - CAS DES COUCHES MINCES

1) Causes d'augmentation de résistivité

Dans un matériau réduit à l'état de couche mince, on constate généralement une augmentation de la résistivité par rapport au métal massif. Cette augmentation résulte d'une part de l'augmentation de la densité des défauts du réseau cristallin, d'autre part de phénomènes de diffusion des électrons aux joints de grain et enfin de la diffusion aux surfaces du film qui prend une importance d'autant plus grande que les collisions des électrons avec ces surfaces sont plus fréquentes, donc que l'épaisseur est plus faible. Si la réflexion des électrons par les surfaces limitant la couche est spéculaire il n'y a pas de modification de la résistivité, par contre si elle est diffuse, il faut s'attendre à une augmentation de la résistivité d'autant plus importante que l'épaisseur sera faible vis à vis du libre parcours moyen des électrons (donc que les collisions avec les surfaces seront plus fréquentes).

Le libre parcours moyen effectif des électrons ℓ^* devient alors inférieur au lpm ℓ_∞ du matériau massif.

2) Théorie de Fuchs Sondheimer

Lorsque la technique de préparation des couches minces permet de supposer que les joints de grain et les imperfections du réseau cristallin ne jouent pas un rôle prépondérant dans l'augmentation de résistivité constatée par rapport au massif, la façon la plus simple de traiter théoriquement ce problème est celle qui a été utilisée par Fuchs (31) puis Sondheimer (98).

Considérant une couche mince parallélépipédique soumise à un champ électrique $\vec{E}_x$ dirigé dans le sens Ox de la longueur, l'axe Oz étant perpendiculaire à ses faces et se plaçant dans le cas où couche mince et métal massif à même température ont même structure uniforme, l'équation de Boltzmann prend une forme particulièrement simple :

$$\frac{eE_s}{m^*} \cdot \frac{\partial f}{\partial V_x} + V_z \frac{\partial f}{\partial z} = - \frac{f - f_o}{\tau}$$

Sondheimer et Fuchs admettent que la fonction de répartition des électrons $f(x,y,z,v_x,v_y,v_z)$ est de la forme

$$f = f_o(v_x, v_y, v_z) + f_1(z, v_x, v_y, v_z)$$

où f_o est la fonction de Fermi-Dirac correspondant à l'équilibre en l'absence de champ, pour le métal massif.

En négligeant le produit de E_s par f_1, l'équation devient

$$\frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau v_z} = - \frac{eE_s}{m^* v_z} \frac{\partial f_o}{\partial v_x}$$

dont la solution générale est

$$f_1 = - \frac{eE_s \tau}{m^*} \cdot \frac{\partial f_o}{\partial v_x} \left[1 + \phi(v_x, v_y, v_z)\, e^{-z/\tau v_z} \right]$$

dans laquelle la fonction arbitraire ϕ est déterminée par les conditions de réflexion des électrons sur les faces de la lame. Fuchs admet qu'une fraction p des électrons de conduction est réfléchie de façon spéculaire par les surfaces limites du film d'épaisseur D. Le libre parcours moyen effectif pour un électron $\vec{k}$ devient alors $\ell^*_{(\vec{k})} = \ell_{\infty(\vec{k})} \cdot F_1(\lambda, p)$

avec $\lambda = \frac{D}{\ell_\infty}$

Un perfectionnement de cette théorie consiste à admettre, comme le fait Lucas (59), que la fraction d'électrons réfléchis spéculairement peut être différente sur les deux surfaces du film. On introduit alors deux paramètres p_1 et p_2 et l'équation devient $\ell^*_{(\vec{k})} = \ell_{\infty(\vec{k})} \cdot F_2(\lambda, p_1, p_2)$

La conductivité σ_D^* s'exprime alors, par rapport à celle du matériau massif σ_∞ par

$$\frac{\sigma_D^*}{\sigma_\infty} = \frac{\ell^*}{\ell_\infty} = F_1(\lambda, p)$$

$$\frac{\sigma_D^*}{\sigma_\infty} = 1 - \frac{3(1-p)}{2\lambda} \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - e^{-\lambda t}}{1 - p e^{-\lambda t}}\, dt$$

selon l'hypothèse de Fuchs, ou par

$$\frac{\sigma_D^*}{\sigma_\infty} = \frac{\ell^*}{\ell_\infty} = F_2(\lambda, p_1, p_2)$$

$$\frac{\sigma_D^*}{\sigma_\infty} = 1 - \frac{3}{4\lambda}\int_0^1 \frac{(t - t^3)(1 - e^{-\lambda/t})}{1 - p_1 p_2\, e^{-\lambda/t}} \left[2 - p_1 - p_2 + (p_1 + p_2 - 2p_1p_2)\, e^{-\lambda/t}\right] dt$$

selon celle de Lucas.

Sondheimer a d'autre part montré que la variation du coefficient de température de la résistance $\beta = \frac{1}{R_0}\frac{\partial R}{\partial \theta}$ vérifiait pour les grandes épaisseurs de couches ($D > \ell_\infty$) la relation $\beta D = \beta_\infty\left[D - \frac{3}{8}\ell_\infty(1-p)\right]$ On dispose ainsi de deux relations permettant à partir de mesures de résistances en fonction de l'épaisseur et de la température de déterminer simultanément l_∞ et p. Une relation semblable peut être dérivée de la formule de Lucas et conduit à des résultats semblables.

3) Travaux récents

Depuis les travaux de Fuchs et Sondheimer divers auteurs ont étudié la théorie de l'effet dimensionnel en essayant de préciser la signification du paramètre p ou en élargissant aux cas des matériaux à surface de Fermi non sphérique le champ d'application de cette théorie.

J.E. Parrott (76) et P. Cotti (26), par analogie avec la réflexion des ondes lumineuses sur une surface, ont émis l'hypothèse que p passe brusquement de p = 1 pour les incidences fortes à p = 0 à partir d'une certaine incidence. Depuis, R.F. Greene (41) et S.B. Soffer (96) ont introduit des conditions aux limites plus élaborées tenant compte d'une anisotropie dans la diffusion et conduisant à une variation du paramètre de spécularité avec l'incidence. Dans l'hypothèse de Soffer, reprenant d'ailleurs les travaux de Ziman (102), ce paramètre est relié d'une part à l'angle d'incidence γ et d'autre part à la rugosité de surface définie par le rapport $\Delta h/\lambda'$ de l'amplitude moyenne des irrégularités de surface à la longueur d'onde associée aux électrons de conduction.

Les courbes théoriques déduites des calculs de Fuchs, Parrott et Soffer présentent la même limite supérieure dans le cas de la diffusion totale des électrons ($p = 0$, $\gamma = 90°$, ou $k/\lambda' \longrightarrow \infty$), mais par contre lorsqu'il existe une certaine fraction de réflexions spéculaires les courbes correspondant aux diverses théories divergent assez nettement lorsque le rapport $\lambda = \frac{D}{\ell_\infty}$ décroît.

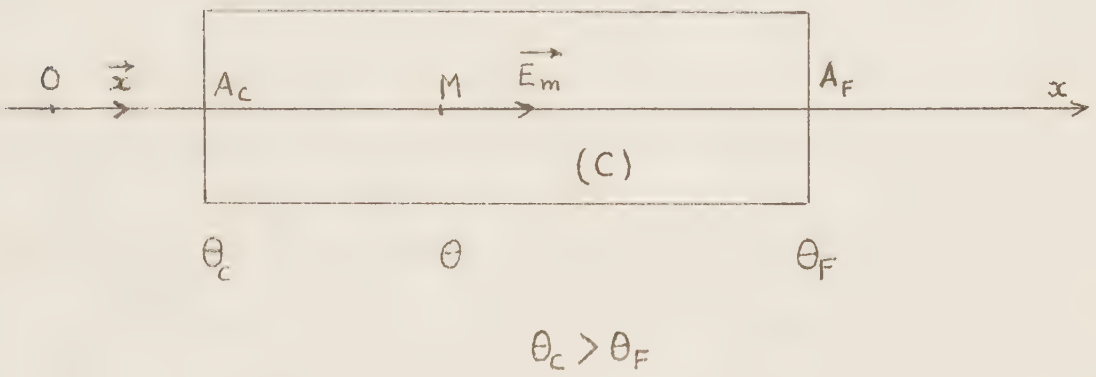
Les difficultés pour pouvoir opter pour l'une ou l'autre de ces théories proviennent du fait que dans le domaine des très faibles épaisseurs où l'écart entre les courbes théoriques est maximum, les couches minces ne présentent pas toujours la conductibilité métallique et que d'autre part il est nécessaire de pouvoir faire varier l'épaisseur des couches en conservant une même géométrie et structure cristalline de surface.

Notons enfin que certains auteurs constatant que l'augmentation de résistance d'une couche mince ne peut pas toujours être expliquée par le seul processus de réflexion des électrons sur les surfaces, ont cherché à déterminer la contribution des défauts et impuretés contenues dans la couche à l'augmentation de résistivité. Ainsi Mayadas (60) (61) (62) a pu calculer la contribution due aux joints de grain dont la densité est souvent notablement plus importante dans les couches minces que dans le métal massif (de l'ordre de 10^6 cm/cm^2 pour des couches d'or non recuites) tandis que Chauvineau (19) en déterminant l'ordre de grandeur de la contribution de tous les types de défauts a pu montrer que pour des couches préparées en ultra-vide et convenablement recuites seul l'effet dimensionnel résultant des réflexions des électrons à la surface intervenait notablement.

IV - POUVOIR THERMOELECTRIQUE D'UN CONDUCTEUR METALLIQUE MASSIF

1) Champ électromoteur et f.e.m. d'effet Seebeck (1)

figure 1



$\theta_c > \theta_F$

Si un conducteur métallique homogène (C) est soumis à une répartition longitudinale de température suivant l'axe Ox (θ_c en A_c et θ_f en A_f) un champ électromoteur $\vec{E_m}$, parallèle à Ox, prend naissance en tout point du circuit. On montre en thermodynamique des phénomènes irréversibles qu'il est égal à $\vec{E_m} = -\alpha \frac{d\theta}{dx} \vec{x}$, α étant le pouvoir thermoélectrique du métal considéré à la température θ , $\vec{x}$ un vecteur unitaire orienté suivant Ox.

Ce champ électromoteur donne lieu à une f.e.m. $\mathcal{E}_c = \int_{A_c}^{A_F} \vec{E_m} . \vec{dM}$ et égale à $V_{AF} - V_{AC}$ en l'absence de courant. Du fait de l'impossibilité de mesurer $V_{AF} - V_{AC}$ directement, donc de déterminer α , on est conduit à réaliser un thermocouple comprenant le conducteur (C) appelé dorénavant (C_2) placé entre les portions d'un conducteur différent (C_1) où A_c et A_f sont les soudures chaude et froide. Si D_1 et D_2 sont à une même température θ_1, la f.e.m. d'effet Seebeck engendrée est égale à

$$\mathcal{E}_{C_2/C_1} = \int_{D_1}^{D_2} \vec{E_m} . \vec{dM} = V_{D_2} - V_{D_1} = \int_{\theta_c}^{\theta_F} -(\alpha_2 - \alpha_1) d\theta \qquad \alpha_2 - \alpha_1 = \left[\frac{d\mathcal{E}_{C_2/C_1}}{d\theta_c} \right]_{\theta_F = C^{te}}$$

θ_c étant égal à θ variable, α_1 et α_2 étant les pouvoirs thermoélectriques absolus de (C_1) et (C_2) à la température θ et $V_{D_2} - V_{D_1}$ étant mesurable par un dispositif d'opposition.

La détermination de α_2 dépend alors de la connaissance de α_1, obtenu par la mesure directe du coefficient μ_1 de Thomson (dont l'expression $\mu_1 = \theta \frac{d\alpha_1}{d\theta}$ est donnée par la thermodynamique des phénomènes irréversibles) pour un métal (C_1) de référence (plomb).

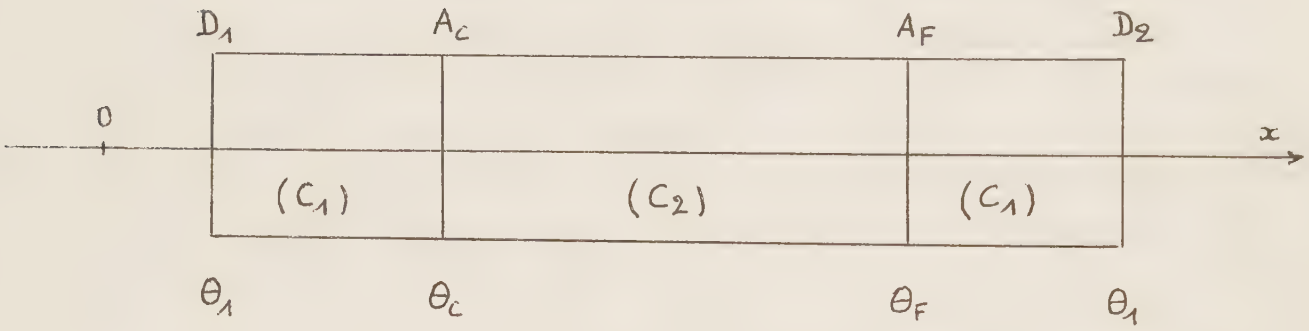


figure 2

2) Causes : diffusion - phonon-drag

On montre en physique du solide que le champ électromoteur thermoélectrique existant dans un conducteur soumis à un gradient de température, est dû, d'une part à la diffusion depuis la jonction chaude jusqu'à la jonction froide d'électrons qui subissent en cours de route des dispersions causées par les vibrations thermiques du réseau et la présence d'impuretés ou de défauts, et d'autre part au balayage d'électrons par le flux de phonons en cas de non équilibre thermique de ceux-ci vis à vis du réseau (102).

Le pouvoir thermoélectrique s'exprime alors par la relation $\alpha = \alpha_e + \alpha_p$ où α_e représente la contribution due à la diffusion des électrons et α_p celle due au balayage des phonons. Il a pu être montré que α_p proportionnel à la chaleur massique C_r du réseau et à un facteur η représentant la probabilité pour un phonon de rencontrer un électron de préférence à tout autre chose, n'a de valeurs notables pour les métaux qu'entre 5 et 80 K. Dans ces conditions α_p étant négligeable pour les métaux nobles vis à vis de α_e pour des températures supérieures à 150 K, il n'en sera pas tenu compte dans notre étude (60).

3) Cas de la diffusion des électrons

Ziman (102) a pu alors montrer que pour un matériau à symétrie cubique, lorsque le phénomène de diffusion des électrons intervient seul, le pouvoir thermoélectrique du métal massif s'exprime par la relation :

$$\alpha_{e\infty} = \frac{\pi^2 k_B^2 \theta}{3e\, W_F} \left(\frac{\partial \mathrm{Log}\, \ell_\infty}{\partial \mathrm{Log}\, W} + \frac{\partial \mathrm{Log}\, A}{\partial \mathrm{Log}\, W} \right)_{W_F} = \frac{\pi^2 k_B^2 \theta}{3e} \left(\frac{\partial \mathrm{Log}\, \sigma_\infty}{\partial W} \right)_{W_F}$$

Selon la théorie de l'électron libre, $\left(\partial \mathrm{Log}\, \ell_\infty / \partial \mathrm{Log}\, W\right)_{W_F}$ doit être égal à deux tandis que $\left(\partial \mathrm{Log}\, A / \partial \mathrm{Log}\, W\right)_{W_F}$ est égal à un, entraînant pour $\alpha_{e\infty}$ des valeurs négatives en contradiction avec l'expérience dans le cas des métaux nobles. Diverses hypothèses ont été avancées pour expliquer ce fait, utilisant la non sphéricité de la surface de Fermi de ces matériaux. C'est aussi cette particularité qui a été à l'origine de notre étude théorique que nous allons développer maintenant.

4) Influence de la densité d'états de mouvement dans le cas de la diffusion des électrons pour un métal massif

a) Par utilisation de la fonction de transfert de Boltzmann

L'équation de transfert de Boltzmann, utilisant la fonction f de probabilité d'occupation d'un état de mouvement caractérisé par le vecteur d'onde $\vec{K}$, par un électron de vitesse moyenne $\vec{V}$ et d'énergie W, soumis à un champ électrostatique $\vec{E}_s$, placé en un point d'un conducteur affecté d'un gradient de température $\overrightarrow{\mathrm{grad}}\theta$ est de la forme :

$$\frac{e\vec{E}_s}{\hbar} \cdot \overrightarrow{\mathrm{grad}}_{(\vec{K})} f_o + \vec{V} \cdot \overrightarrow{\mathrm{grad}}_{(\vec{r})} f_o = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collisions}} = - \frac{f - f_o}{\tau}$$

or

$$\vec{V} = \frac{1}{\hbar} \overrightarrow{\mathrm{grad}}_{(\vec{K})} W \qquad \overrightarrow{\mathrm{grad}}_{(\vec{K})} f_o = \frac{\partial f_o}{\partial W} \overrightarrow{\mathrm{grad}}_{(\vec{K})} W$$

ce qui fait que

$$e\vec{E}_s \cdot \vec{V}_{(\vec{K})} \frac{\partial f_o}{\partial W} + \vec{V}_{(\vec{K})} \overrightarrow{\mathrm{grad}}_{(\vec{r})} f_o = - \frac{f - f_o}{\tau}$$

et

$$f = f_o - \tau \vec{V}_{(\vec{K})} \left(e\vec{E}_s \frac{\partial f_o}{\partial W} + \overrightarrow{\mathrm{grad}}_{(\vec{r})} f_o \right)$$

Dans le cas de champs unidimensionnels suivant Ox :

$$\vec{E}_s = E_s \vec{x} \;,\; \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta = \frac{d\theta}{dx} \vec{x} \;,\; \vec{V}_{(\vec{K})} \vec{E}_s = V_x . E_s \;,\; \overrightarrow{\mathrm{grad}}_{(\vec{r})} f_o = \frac{\partial f_o}{\partial x} \vec{x}$$

D'autre part f_o étant égal à $\dfrac{1}{1+e^{\frac{W-W_F}{k_B\theta}}}$, on peut écrire :

$$\frac{\partial f_o}{\partial x} = \frac{df_o}{d\left(\frac{W-W_F}{k_B\theta}\right)} \frac{\partial\left(\frac{W-W_F}{k_B\theta}\right)}{\partial x}$$

soit

$$\frac{\partial\left(\frac{W-W_F}{k_B\theta}\right)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{W-W_F}{k_B\theta}\right)_{\theta_{const}} + \left[\frac{\partial\left(\frac{W-W_F}{k_B\theta}\right)}{\partial\theta}\right]_{(W-W_F)const} \frac{d\theta}{dx} = -\frac{\partial W_F}{k_B\theta\,\partial x} - \frac{W-W_F}{k_B\theta^2}\frac{d\theta}{dx}$$

et comme

$$d\left(\frac{W-W_F}{k_B\theta}\right) = \left(\frac{dW}{k_B\theta}\right)_\theta$$

il vient finalement

$$\frac{\partial f_o}{\partial x} = \frac{\partial f_o}{\partial W}\left[-\frac{\partial W_F}{\partial x} - \left(\frac{W-W_F}{\theta}\right)\frac{d\theta}{dx}\right]$$

d'où

$$f = f_o - \tau V_x\left[e\,\frac{\partial f_o}{\partial W}\left(E_s - \frac{\partial\left(\frac{W_F}{e}\right)}{\partial x}\right) - \left(\frac{W-W_F}{\theta}\right)\frac{\partial f_o}{\partial W}\frac{d\theta}{dx}\right]$$

La densité de courant est égale à

$$J_x = \frac{2}{(2\pi)^3}\iiint_{-\infty}^{+\infty} e\,V_x\,f\,\overline{d^3K}$$

d'où

$$J_x = \iiint -\frac{2}{(2\pi)^3}\,e^2\tau V_x^2\,\frac{\partial f_o}{\partial W}\left(E_s - \frac{\partial g}{\partial x}\right)\overline{d^3K} + \iiint\frac{2e}{(2\pi)^3}\,\frac{V_x^2}{\theta}\,\tau(W-W_F)\frac{\partial f_o}{\partial W}\frac{d\theta}{dx}\,\overline{d^3K}$$

$$J_x = \sigma\left(E_s - \frac{\partial g}{\partial x}\right) + \alpha'\frac{d\theta}{dx} \qquad \text{avec} \quad g = \frac{W_F}{e}$$

$\dfrac{\alpha'}{\sigma}\dfrac{d\theta}{dx}\vec{x}$ est le champ électromoteur $\vec{E}_m$: $-\alpha\dfrac{d\theta}{dx}\vec{x}$

(σ étant la conductivité du conducteur et α son pouvoir thermoélectrique à la température θ)

dû au gradient de température auquel est soumis le corps conducteur (C) et responsable du phénomène de diffusion des électrons. Ce courant de diffusion provoque l'apparition d'un gradient de densité de charges donnant lieu avec le gradient du niveau de Fermi à un champ électrique total créant un courant opposé et égal à celui de diffusion, en circuit ouvert ($J_x = 0$)

alors, $\vec{E}_m = -\left(E_s - \dfrac{\partial g}{\partial x}\right)\vec{x}$

Dans ces conditions, le courant de diffusion dont il a été fait état est :

$$J_x = J_{diff} = \left[\iiint \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{e\tau}{\theta} V_x^2 (W - W_F) \frac{\partial f_o}{\partial W} \overline{d^3K} \right] \frac{d\theta}{dx}$$

l'intégration étant effectuée sur tous les états de mouvement.

Du fait de la forme de la fonction f_o l'intégration est effectuée dans un intervalle de vecteur d'onde correspondant pratiquement à l'intervalle énergétique

$$\left[W_F - 2{,}2\, k_B\theta \;,\; W_F + 2{,}2\, k_B\theta \right]$$

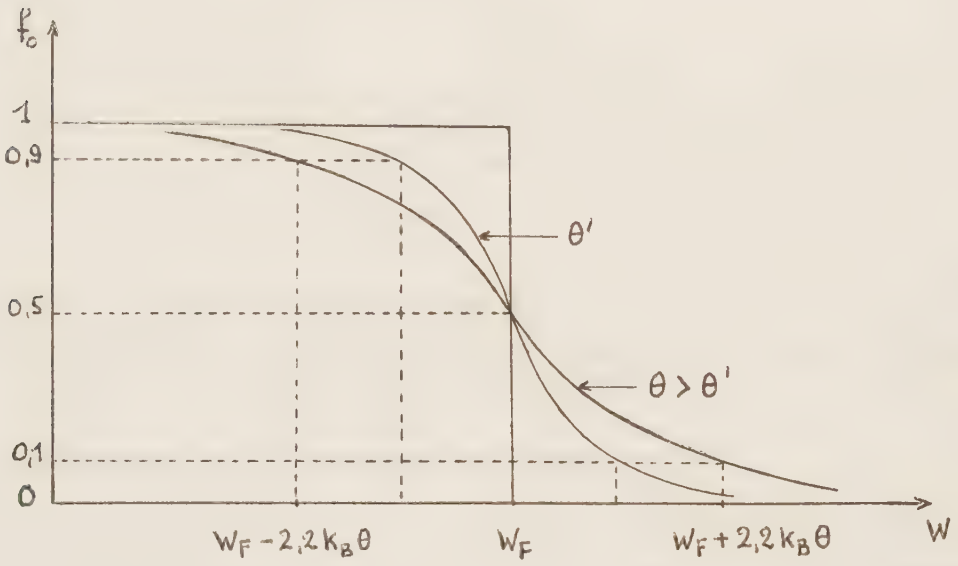


fig. 3

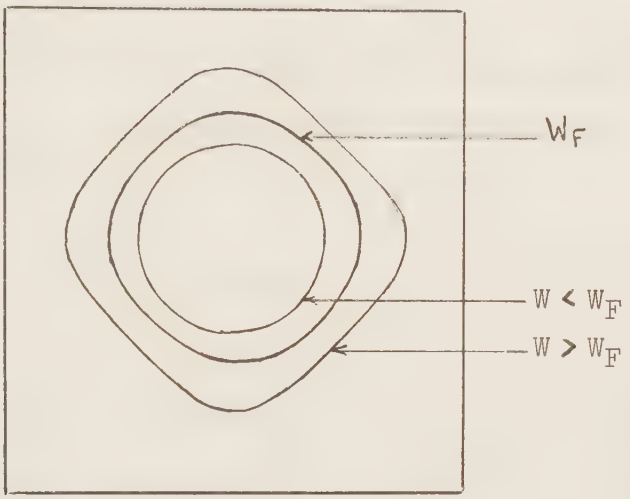
d'où

$$J_{diff} = \underbrace{\iiint_{W_F - 2{,}2 k_B\theta}^{W_F} \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{e\tau}{\theta} V_x^2 (W - W_F) \frac{\partial f_o}{\partial W} \overline{d^3K} \frac{d\theta}{dx}}_{J^+_{diff}} + \underbrace{\iiint_{W_F}^{W_F + 2{,}2 k_B\theta} \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{e\tau}{\theta} V_x^2 (W - W_F) \frac{\partial f_o}{\partial W} \overline{d^3K} \frac{d\theta}{dx}}_{J^-_{diff}}$$

Dans tout ce qui suit on affectera d'un indice supérieur $^+$ ou $^-$ les expressions concernant des électrons d'énergie $W < W_F$ ou $W > W_F$ contribuant respectivement aux courants de diffusion J^+_{diff} ou J^-_{diff}.

J^-_{diff} fait apparaître une polarité négative en A_F et positive en A_C, tandis que J^+_{diff} fait apparaître une polarité positive en A_F et négative en A_C. J^-_{diff} donne lieu à un pouvoir thermoélectrique α^- négatif, tandis que J^+_{diff} donne lieu à un pouvoir thermoélectrique α^+ positif.

La prépondérance de l'un ou de l'autre (J^-_{diff} ou J^+_{diff}) va dépendre essentiellement de la valeur respective de $\overline{\Delta K^-}$ et $\overline{\Delta K^+}$. Or $\overline{\Delta K^+}$ et $\overline{\Delta K^-}$ représentent dans l'espace des $\vec{K}$ le volume compris d'une part entre la surface d'énergie $W_F - 2{,}2\ K_B\theta$ et la surface de Fermi, et d'autre part entre la surface de Fermi et la surface d'énergie $W_F + 2{,}2\ K_B\theta$.



-figure 4- Surfaces d'égales énergie : cas d'un réseau cubique du type K ,section dans le plan (100) .

b) Par utilisation de la concentration électronique

On peut définir la concentration électronique pour une énergie W par $C_{el} = 2\,\mathcal{N}_{(W)}\ f_{o(W)}$ où $\mathcal{N}_{(W)}$ est la densité d'états de mouvements égale à $\mathcal{N}_{(W)} = \iint_{S(W)} \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \frac{dS}{\left|\overrightarrow{grad}_{(\vec{K})}\, W\right|}$ $S_{(W)}$ étant l'aire de la surface d'énergie W dans l'espace des $\vec{K}$. Pour chaque type d'électrons ($W < W_F$ ou $W > W_F$) dans les intervalles énergétiques considérés $\mathcal{N}_{(W)moyen} \simeq \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \frac{S_{(W)\,moyen}}{\left|\overrightarrow{grad}_{(\vec{K})}\, W\right|_{moyen}}$

$\left|\overrightarrow{grad}_{(\vec{K})}\, W\right|_{moyen}$ varie peu autour de W_F, par contre $S_{(W)moyen}$ peut varier beaucoup.

Pour le premier type d'électrons $(W_F - 2,2\,k_B\theta < W < W_F)$

$$N^{+}_{(W)\,moyen} = \frac{S_{(W_F - 1,1 k_B\theta)}}{(2\pi)^3 \left|\overrightarrow{grad}_{(\vec{K})} W\right|_{moyen}} \qquad \text{mais} \quad C_{el\,(\theta_F)\,moyen} = 2 N^{+}_{(W)\,moyen} f_{o\,(W)(\theta_F)\,moyen}$$

et $C_{el(\theta_C)\,moyen} = 2 N^{+}_{(W)\,moyen} \cdot f_{o\,(W)(\theta_C)\,moyen}$

on pose $W_1 = W_F - 1,1 k_B\theta$ soit $f_{o(W)\,moyen} = f_o(W_1)$

or $f_o(W_1)_{\theta_F} > f_o(W_1)_{\theta_C}$ puisque θ_F est inférieur à θ_C

d'où $C_{el\,(\theta_F)\,moyen} > C_{el\,(\theta_C)\,moyen}$

Il en résulte un champ électromoteur dirigé de A_c à A_f se traduisant par une contribution positive au pouvoir thermoélectrique et ces électrons migrent par diffusion de A_F à A_c, donnant lieu à une apparition de charges positives en A_F et négatives en A_c.

Pour le deuxième type d'électrons $(W_F < W < W_F + 2,2\,k_B\theta)$

$$N^{-}_{(W)\,moyen} = \frac{S_{(W_F + 1,1 k_B\theta)}}{(2\pi)^3 \left|\overrightarrow{grad}_{(\vec{K})} W\right|_{moyen}} \qquad \text{on pose } W_2 = W_F + 1,1 k_B\theta$$

ici $f_o(W_2)_{\theta_F}$ est inférieur à $f_{o(W_2)\theta_C}$, d'où $C_{el\,(\theta_F)\,moyen} < C_{el\,(\theta_C)\,moyen}$

Ces électrons migrent par diffusion de A_c à A_F faisant apparaître des charges positives en A_c et des charges négatives en A_F, se traduisant par une contribution négative au pouvoir thermoélectrique.

Comme $f_o(W_1)_{\theta_F} - f_o(W_1)_{\theta_C} = f_o(W_2)_{\theta_C} - f_o(W_2)_{\theta_F}$, la valeur absolue du gradient moyen de diffusion est la même $\left|\dfrac{f_o(W_1)_{\theta_F} - f_o(W_1)_{\theta_C}}{\theta_C - \theta_F}\right|$ et la prépondérance de l'un ou l'autre type d'électrons est fonction de leurs densités respectives d'états de mouvement. Dans le premier cas $\overline{\Delta K^+} = N^{+}_{(W_1)} \cdot 2,2\,k_B\theta$ et dans le deuxième cas $\overline{\Delta K^-} = N^{-}_{(W_2)} \cdot 2,2\,k_B\theta$

On est amené ainsi à comparer $\overline{\Delta K}^+$ et $\overline{\Delta K}^-$.

5) Rôle de la surface de Fermi

Si la surface de Fermi est une sphère, ou sensiblement une sphère, ne touchant pas de plans de la première zone de Brillouin, $\overline{\Delta K}^-$ est supérieur à $\overline{\Delta K}^+$, et $\left|J^-_{diff}\right| > J^+_{diff}$ donnant lieu à un pouvoir thermoélectrique global négatif. C'est le cas de K, Na, Rb, Cs. (60)

Par contre si la surface de Fermi touche fortement par endroits certains plans de la première zone de Brillouin, $\overline{\Delta K}^-$ est inférieur à $\overline{\Delta K}^+$ et $\left|J^-_{diff}\right| < J^+_{diff}$ donnant lieu à un pouvoir thermoélectrique global positif. C'est le cas de Cu, Au, Ag. (60)

V - EFFET DIMENSIONNEL D'UNE COUCHE MINCE SUR LE POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Lorsque dans un circuit thermoélectrique le conducteur C_2 est constitué d'une couche mince d'un métal M et C_1 est un conducteur massif de ce matériau, une force électromotrice d'effet Seebeck égale à

$$\mathcal{E}_{M^*/M_\infty} = \int_{\theta_c}^{\theta_F} -(\alpha_e^* - \alpha_{e\infty})\, d\theta$$ est engendrée ; où $\Delta\alpha_e = \alpha_e^* - \alpha_{e\infty}$ représente le pouvoir thermoélectrique relatif du matériau en couche mince par rapport au matériau massif.

Il a été observé dans tous les cas, dans le domaine de température concerné où joue le phénomène de diffusion des électrons, que le pouvoir thermoélectrique du matériau augmente algébriquement quand il passe de l'état massif à l'état de couche mince.

1) Explication intuitive

On peut, pour expliquer ce phénomène procéder par une démarche intuitive. En effet, lorsque l'épaisseur devient de l'ordre du libre parcours moyen massif ℓ_∞, un freinage des électrons des deux types précédemment cités se produit au cours de leur diffusion entre les soudures dans le cas de réflexion non spéculaire sur les faces.

Mais ce freinage est sélectif. Il est clair, physiquement, qu'il intervient d'autant plus que les électrons sont plus rapides (c'est-à-dire qu'ils ont une énergie plus élevée).

Ce qui fait que dans une couche mince la diminution de $\left|J^-_{diff}\right|$ est plus grande que celle de J^+_{diff} lorsque l'épaisseur diminue.

Il en résulte une augmentation relative de la contribution de J^+_{diff} se traduisant par une augmentation algébrique du pouvoir thermoélectrique α_e^* lorsque l'épaisseur D diminue.

2) Explication mathématique

Ainsi qu'on l'a montré ci-dessus, lorsque le métal est réduit à l'état de couche mince tout se passe comme si le libre parcours d'un électron $\vec{k}$ devenait $\ell^*_{(\vec{k})} = \ell_{\infty(\vec{k})} \cdot F(\lambda, p)$
ou encore, comme si le temps de relaxation $\tau_{(\vec{k})}$ devenait égal à

$$\tau^*_{(\vec{k})} = \tau_{\infty(\vec{k})} \cdot F(\lambda, p)$$

ce qui entraîne

$$\frac{\ell^*}{\ell_\infty} = \left(\frac{\tau^*}{\tau_\infty}\right)_{W_F} = F(\lambda, p) = \frac{\sigma^*}{\sigma_\infty}$$

Il en résulte pour l'expression du pouvoir thermoélectrique de la couche mince par analogie avec celui du métal massif

$$\alpha_e^* = \frac{\pi^2 k_B^2 \theta}{3e} \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \sigma^*}{\partial W}\right)_{W_F}$$

on en déduit l'expression de $\Delta\alpha_e$ seule accessible à partir de la mesure de la f.e.m. d'effet Seebeck $\textcircled{H}_{M^*/M_\infty}$

$$\Delta\alpha_e = \alpha_{M^*/M_\infty} = \alpha_e^* - \alpha_{e\infty} = \frac{\pi^2 k_B^2 \theta}{3e} \cdot \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \frac{\sigma^*}{\sigma_\infty}}{\partial W}\right)_{W_F}$$

Cette expression du pouvoir thermoélectrique relatif α_{M^*/M_∞} peut être mise sous différentes formes plus intéressantes pour une exploitation pratique. Ainsi si σ^*/σ_∞ ne dépend que de λ (ce qui implique une indépendance vis à vis de la température et de l'épaisseur du paramètre p) on peut montrer que

$$\Delta\alpha_e = -\frac{\pi^2 k_B^2 \theta}{3e W_F} \cdot \frac{d \operatorname{Log} \frac{\sigma^*}{\sigma_\infty}}{d \operatorname{Log} \lambda} \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \ell_\infty}{\partial \operatorname{Log} W}\right)_{W_F}$$

Une autre formulation peut exploiter les résultats de mesure de résistivité en fonction de la température (avec les mêmes conditions de validité).

En effet l'opérateur $\frac{\partial}{\partial W}$ peut s'écrire $\frac{\partial}{\partial W} = \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \ell_\infty} \cdot \frac{\partial \ell_\infty}{\partial W}$

soit encore $\frac{\partial}{\partial W} = \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\frac{\partial \ell_\infty}{\ell_\infty}} \cdot \frac{\frac{\partial \ell_\infty}{\ell_\infty}}{\partial W} = \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \frac{1}{\frac{\partial \operatorname{Log} \ell_\infty}{\partial \theta}} \cdot \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \ell_\infty}{\partial W}\right)_{W_F}$

d'où $$\frac{\partial \log \frac{\sigma^*}{\sigma_\infty}}{\partial W} = \frac{\partial \log \frac{\sigma^*}{\sigma_\infty}}{\partial \theta} \cdot \frac{1}{\frac{\partial \log \ell_\infty}{\partial \theta}} \cdot \left(\frac{\partial \log \ell_\infty}{\partial W}\right)_{W_F}$$

or $$\beta'_\infty = \frac{1 \cdot \partial \ell_\infty}{\ell_\infty \cdot \partial \theta} = - \frac{1 \cdot \partial \sigma_\infty}{\sigma_\infty \cdot \partial \theta} = - \frac{\partial \log \sigma_\infty}{\partial \theta}$$

de même $$\beta'^* = - \frac{\partial \log \sigma^*}{\partial \theta}$$

soit

$$\frac{\partial \log \frac{\sigma^*}{\sigma_\infty}}{\partial \theta} = \left(\beta'_\infty - \beta'^*\right)$$

(β' étant égal au β défini précédemment pour θ = 273 K)

D'autre part, on a vu que σ_∞ est proportionnel à ℓ_∞ , il en résulte

$$\frac{\partial \log \ell_\infty}{\partial \theta} = \frac{\partial \log \sigma_\infty}{\partial \theta} = - \beta'_\infty$$

On obtient donc finalement

$$\Delta \alpha_e = - \frac{\pi^2 k_B^2 \theta}{3 e W_F} \left(1 - \frac{\beta'^*}{\beta'_\infty}\right) \left(\frac{\partial \log \ell_\infty}{\partial \log W}\right)_{W_F}$$

relation déjà obtenue par Mme Savornin (92) par une démarche différente.

Dans le cas de couches pour lesquelles $D > \frac{3}{4} \ell_\infty$, on constate que $\frac{\partial \ell^*}{\partial \theta} = \frac{\partial \ell_\infty}{\partial \theta}$; ainsi la relation précédente peut s'écrire :

$$\Delta \alpha_e = - \frac{\pi^2 k_B^2 \theta}{3 e W_F} \left(1 - \frac{\ell_\infty}{\ell^*}\right) \left(\frac{\partial \log \ell_\infty}{\partial \log W}\right)_{W_F}$$

Une dernière expression due à Justi et ses collaborateurs (52) fait intervenir l'expression approchée de la conductivité d'une couche mince due à Sondheimer dans le cas d'une couche d'épaisseur supérieure au lpm

$$\rho = \rho_\infty \left(1 + \frac{3}{8} \cdot \frac{\ell_\infty (1-p)}{D} \right)$$

Introduisant cette relation dans l'expression de $\Delta\alpha_e$ on obtient une relation dans laquelle le pouvoir thermoélectrique relatif est directement lié à l'épaisseur de la couche

$$\Delta\alpha_e = - \frac{\pi^2 k_B^2 \theta}{3e W_F} \left(\frac{\partial \mathrm{Log}\, \ell_\infty}{\partial \mathrm{Log}\, W} \right)_{W_F} \left(\frac{3}{8} \cdot \frac{\ell_\infty (1-p)}{D} \right)$$

La comparaison entre le pouvoir thermoélectrique absolu d'un métal monovalent $\alpha_{e\infty}$ tel qu'il est exprimé par la relation de Ziman et le pouvoir thermoélectrique relatif $\Delta\alpha_e$ exprimé par les relations précédentes permet de déterminer numériquement la quantité $\left(\frac{\partial \mathrm{Log}\, A}{\partial \mathrm{Log}\, W} \right)_{W_F}$ traduisant le rôle de la surface de Fermi dans le pouvoir thermoélectrique absolu.

VI - CONSEQUENCES PRATIQUES

1) Renseignements sur la structure électronique du matériau

L'exploitation de ces données théoriques permet de calculer un certain nombre de paramètres fondamentaux dans le cadre de la théorie moderne du solide.

a) détermination de ℓ_∞ et A

En premier lieu, on a vu qu'à partir des seules mesures de résistance en fonction de la température θ et de l'épaisseur D on peut espérer déterminer le libre parcours moyen des électrons de conduction et l'aire de la surface de Fermi qui sont des caractéristiques fondamentales du matériau.

b) détermination de $\left(\frac{\partial \log \ell_\infty}{\partial \log W}\right)_{W_F}$ et $\left(\frac{\partial \log A}{\partial \log W}\right)_{W_F}$

En second lieu, la combinaison des mesures de résistance avec une étude du pouvoir thermoélectrique relatif $\Delta\alpha_e$ doit théoriquement permettre de déterminer la dépendance avec l'énergie du lpm des électrons de conduction, relation qui selon la théorie de Bloch s'exprime par $\ell_\infty = W^n$ .cte avec n = 2, et la dépendance avec l'énergie de l'aire libre de la surface de Fermi $\left(\partial \log A / \partial \log W\right)_{W_F}$ au voisinage de l'énergie de Fermi.

2) Conditions à réaliser

Il est à noter que ces résultats ne pourront être obtenus que si le comportement ohmique et thermoélectrique de ces couches minces est conforme aux hypothèses qui ont permis l'élaboration des diverses expressions théoriques précédentes.

a) nature des couches

En premier lieu, en ce qui concerne la résistivité, on a supposé que son augmentation résulte uniquement de l'effet dimensionnel. Il en résulte comme conséquence que l'on devra s'efforcer d'obtenir des couches présentant le minimum de défauts de réseau et dont les cristaux auront des dimensions importantes vis à vis du lpm des électrons de conduction (ceci afin de réduire les phénomènes parasites de diffusion aux joints de grain et pour obtenir une perturbation minimum de la fonction de distribution du vecteur vitesse des électrons d'énergie égale à W_F afin de pouvoir valablement employer la relation de Chambers pour l'étude de la surface de Fermi du matériau).

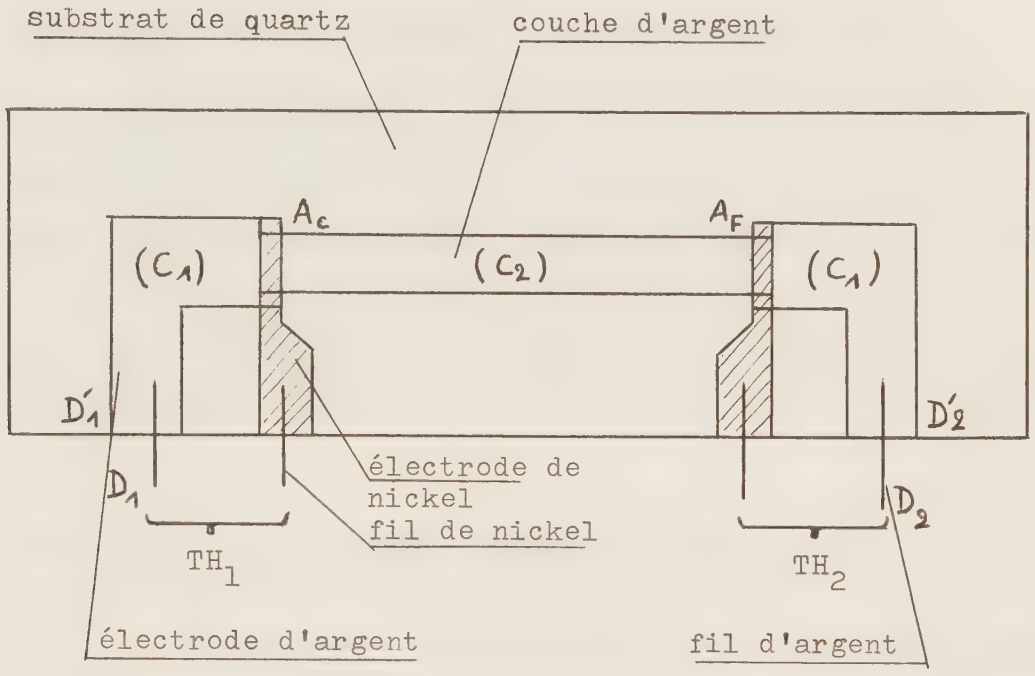
b) domaine de température

Les relations dérivant de l'expression du pouvoir thermoélectrique impliquent α_p négligeable (absence de phonon-drag) ce qui entraîne une limitation vers les basses températures de l'étude : on se limitera pratiquement à 173 K. De plus elles exigent pour être valides la constance des paramètres définissant la spécularité de la réflexion des électrons aux surfaces limites à la fois en fonction de θ et de D ce qui pourra éventuellement entraîner des limites à leur emploi.

C H A P I T R E 2

PROCEDURE EXPERIMENTALE

I - DISPOSITION EXPERIMENTALE D'ETUDE



Nous indiquons sur la figure 5 la disposition expérimentale retenue pour le circuit d'étude du couple : métal mince - métal massif.

Le conducteur C_1 est constitué, partie par deux électrodes du métal M,or ou argent, déposées sur le substrat de quartz et présentant avec C_2 des jonctions en A_C et A_F, partie par deux fils d'or de 0,15 mm de diamètre aboutissant à l'extérieur et en contact en D'_1 et D'_2 avec les électrodes dont les propriétés sont sensiblement celles du métal massif (épaisseur 5000 Å environ).

Pour toute couche C_2 d'épaisseur D, obtenue par condensation sur la lame de quartz, d'or (ou argent) 5N évaporé en ultra-vide, il y a lieu de déterminer in situ :

a) sa résistance R lorsqu'elle est portée à une température uniforme qu'on fait varier de 173 à 373 K.

b) la d.d.p. $V_{D_2} - V_{D_1}$ égale en circuit ouvert à la f.e.m.

$$\mathcal{H}_{M^*/M_\infty} = \int_{\theta_c}^{\theta_F} -(\alpha_{M^*} - \alpha_{M_\infty})\, d\theta$$

lorsqu'elle est affectée d'un gradient de température.

La pratique de ces mesures imposant la connaissance des températures en A_C et A_F , nous avons été amené à constituer des thermocouples Th1 et Th2 dont la soudure chaude en A_C et A_F est formée par la zone de recouvrement d'électrodes de Ni avec les électrodes d'or.

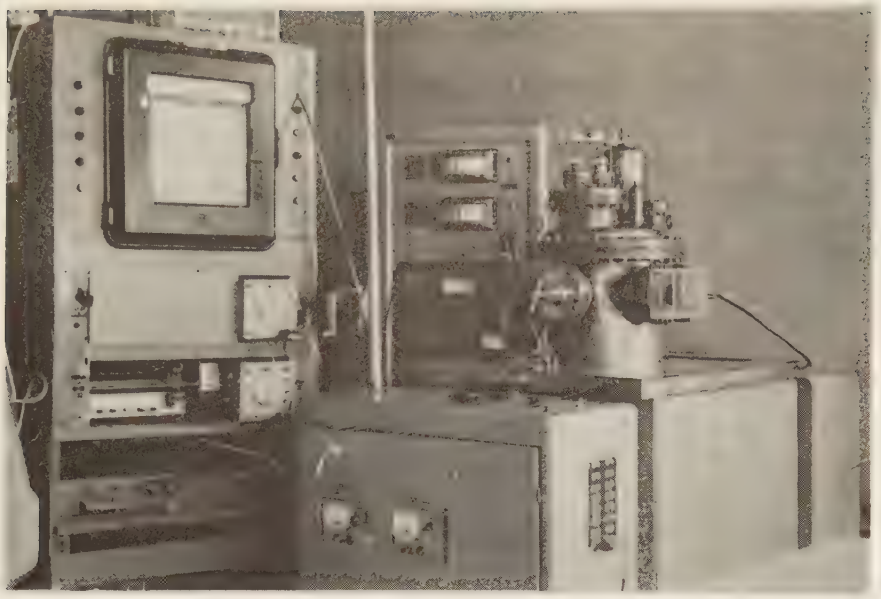
Nous justifierons ultérieurement le choix de cette disposition qui résulte d'une part de nos conditions expérimentales et d'autre part des principes retenus pour la réalisation des mesures envisagées.

II - POSITION DU PROBLEME : TECHNIQUES MISES EN OEUVRE

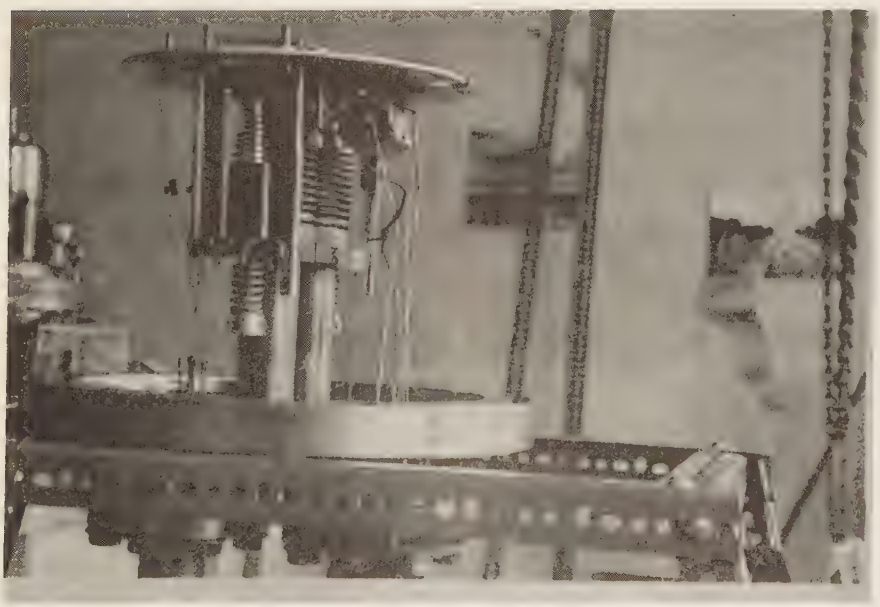
L'étude des travaux antérieurs, ainsi que les premiers travaux effectués au laboratoire, tant par J. Gouault que par moi-même, nous ont convaincus de la nécessité de la mise au point de techniques expérimentales assurant par une automatisation poussée, une très grande fiabilité des mesures.

Dans ce but, nous avons d'abord cherché, compte tenu du matériel de base dont nous disposions, à déterminer les paramètres fondamentaux pour l'étude envisagée. Nous avons ensuite essayé de les maîtriser, d'abord manuellement puis, afin de nous libérer de la sujétion de certains travaux et d'obtenir une plus grande reproductibilité des résultats, à l'aide de dispositifs automatiques de notre conception.

Ayant choisi d'atteindre les propriétés électroniques des métaux nobles par le biais d'une étude des propriétés ohmiques et thermoélectriques de ces métaux à l'état de couche mince, et, compte tenu des données théoriques exposées précédemment, il s'avérait évident que le premier problème concernait la réalisation d'un environnement propre à assurer la préparation de ces couches minces dans les meilleures conditions.



-figure 6 - installation de pompage à ultra-vide et de mesure



- figure 7 - bride porte-substrat -

Des mesures in situ devant être faites, il a fallu mettre au point un ensemble de techniques permettant la détermination des épaisseurs, des températures, des résistances ainsi que des f.e.m. d'origine thermoélectrique. Enfin il a fallu mettre au point une pratique opératoire.

Nous allons maintenant examiner ces divers problèmes et pour chacun d'eux, la manière dont nous avons tenté de les régler.

III - REALISATION D'UN ENVIRONNEMENT ADEQUAT

1) Groupe de pompage

a) système de pompage

Nous disposions d'un groupe à ultra-vide Sogev (enceinte de 60 l en acier inox amagnétique, joints or) à pompage secondaire ionique (par pompe diode Varian de 400 l/s) et pompage primaire par zéolithes refroidies à l'azote liquide (figure 6 - photo)

b) bride porte-substrat

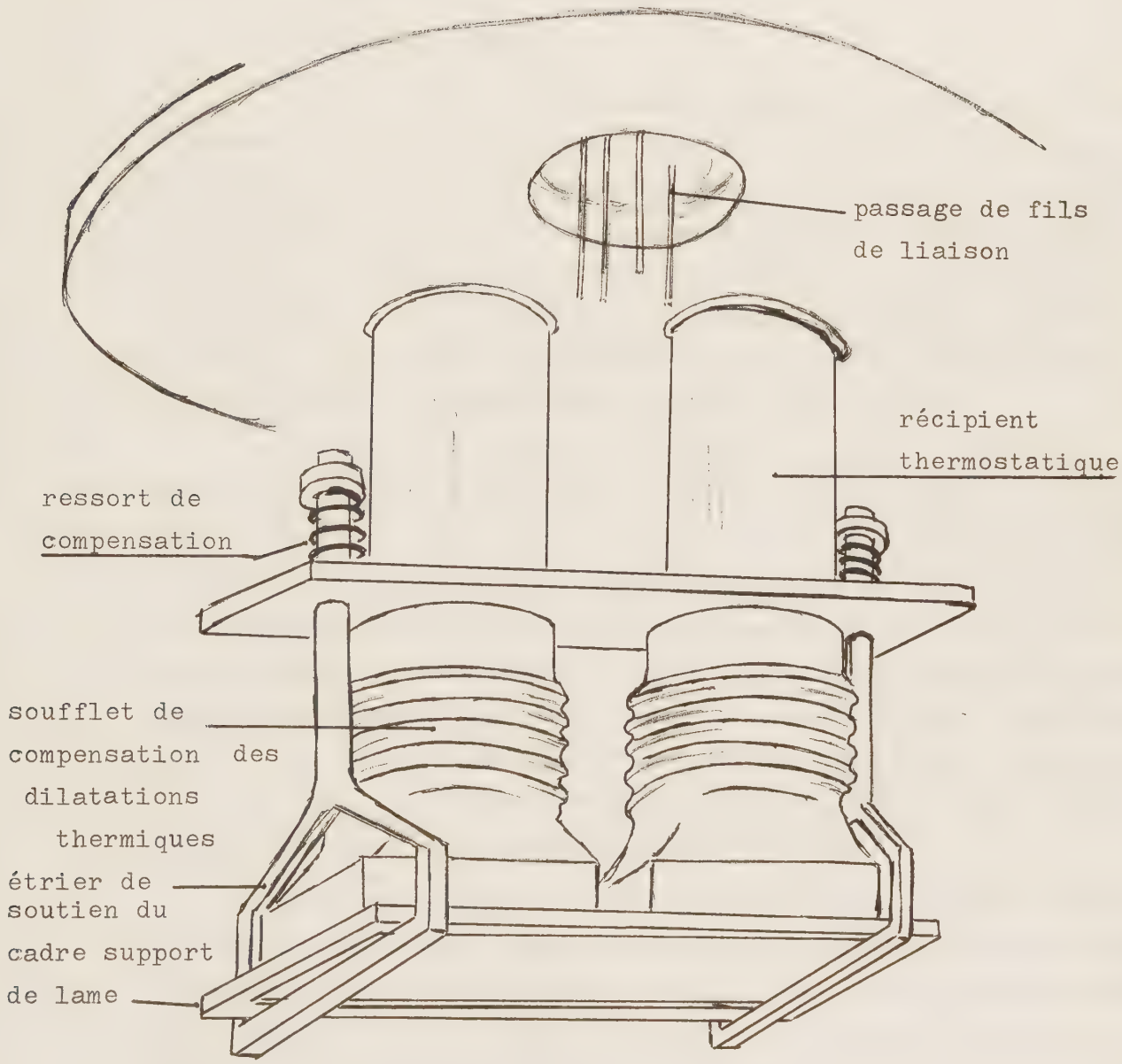
Le substrat placé dans un cadre en acier inoxydable, est maintenu, à l'aide d'un système d'étriers et de ressorts, en bon contact thermique avec les parois inférieures de récipients thermostatiques débouchant à l'extérieur de l'enceinte à vide et dans les conduits desquels on peut introduire des liquides cryogéniques ou des résistances chauffantes afin de faire varier la température de la lame de silice (figures 7 et 8).

Ce dispositif présente de nombreux avantages (souplesse de commande et accès direct de l'extérieur).

c) améliorations apportées

Lors des évaporations, par suite du rayonnement du dispositif d'évaporation, il se produit des dégazages : nous avons cherché, par une modification de la géométrie du système d'une part à les réduire et, d'autre part à mieux connaître leur importance. En effet le groupe comportait originellement deux flasques chargées de limiter le faisceau d'évaporation qui, étant donné leur position, risquaient de donner lieu,

-figure 8 - croquis de la bride porte substrat -



Nota: le boitier du quartz piézoélectrique et le cache limitant l'évaporation n'ont pas été représentés.

lors d'une évaporation de longue durée, à un dégazage non négligeable, confiné dans le cône d'évaporation, risquant de venir polluer la couche en cours de formation et, du fait de la géométrie du système n'affectant pas la mesure de la pression donnée par la jauge Bayard-Alpert. La suppression de ces flasques en permettant de revoir la configuration de la bride porte-substrat dans le sens d'une plus grande commodité d'emploi, permet dorénavant de connaître avec une meilleure précision la pression au niveau du substrat et l'importance des dégazages parasites.

2) Mise en oeuvre

Afin d'obtenir une atmosphère résiduelle de qualité et en raison du pompage sélectif effectué à la fois par les zéolithes et la pompe ionique nous effectuons les remises à la pression atmosphérique avec de l'azote sec et, lors de toutes les opérations d'ouverture du groupe, nous maintenons à l'intérieur une légère surpression par circulation d'azote sec et maintien du dispositif à une température légèrement supérieure à 20°C (40°C) ce qui limite les phénomènes d'adsorption sur les parois et réduit d'autant les dégazages lors de la mise en vide.

Malgré ces précautions et du fait que certaines pièces sont sorties du groupe et donc mises en contact avec l'air ambiant, et que d'autre part il y a des remous lors des sorties de bride (porte-creuset ou porte-substrat) et de leur remise en place, il y a toujours de l'air plus ou moins humide qui pénètre dans l'enceinte à vide. Nous avons dû, afin de réduire le temps de travail des pompes à sorption par zéolithes, mettre en place un dispositif de pompage accessoire (pompe à membrane et piège à azote liquide) qui assure le prévidage jusqu'à une pression de 15 Torr environ (ce qui élimine la majeure partie de la vapeur d'eau et des gaz rares de l'air mal pompés par les zéolithes).

Dans ces conditions on peut amorcer la pompe ionique rapidement et grâce à un processus de dégazage accéléré par étuvage non simultané de la pompe (120°C) et de l'enceinte (150°C), obtenir après refroidissement et environ 48 h après le début du processus de pompage, une pression statique résiduelle meilleure que 10^{-10} Torr. N'ayant pas à notre disposition de spectromètre de masse susceptible de mesurer avec précision les pressions partielles dans le domaine des 10^{-11} -10^{-12} Torr nous n'avons à notre grand regret pu analyser cette atmosphère résiduelle.

Nous pouvons simplement supposer, au vu des variations de pression enregistrées lors de la mise en froid des pièges à azote liquide de l'enceinte que la pression partielle des vapeurs condensables à 77 K (essentiellement H_2O) est en général de l'ordre de 10^{-11} Torr.

IV - DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES FONDAMENTALES DES COUCHES ETUDIEES

1) Problème de la mesure des épaisseurs des couches

a) Procédé retenu

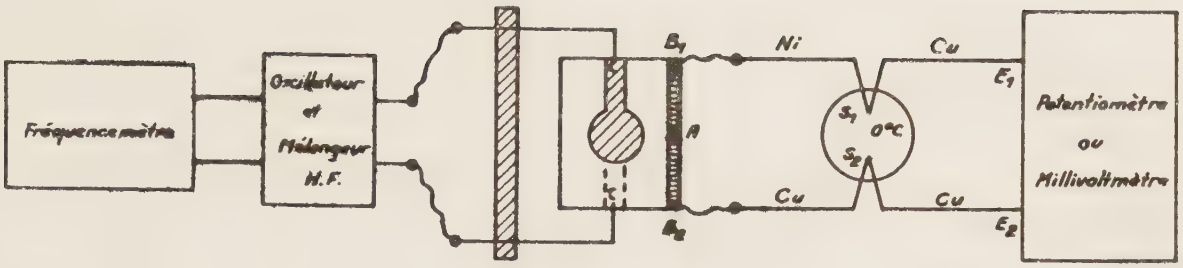
Compte tenu des divers travaux déjà effectués dans ce domaine au laboratoire et ailleurs, nous avons opté pour la méthode des couches superposées (méthode justifiée dans notre cas par la reproductibilité des résultats, le gain de temps...). Dans ces conditions il fallait un dispositif de mesure de l'épaisseur des couches (paramètre fondamental dans notre étude) opérant in situ et par continuité.

Dans un premier temps nous avons pensé déterminer les épaisseurs à l'aide d'une microbalance de torsion de notre conception à compensation électrostatique asservie électroniquement (45)(36). En raison de dérives importantes consécutives à l'existence de dilatations résultant du flux de chaleur produit par le dispositif d'évaporation,ce dispositif ne nous a pas donné satisfaction, en particulier en ce qui concerne la continuité des mesures. (voir annexe II).

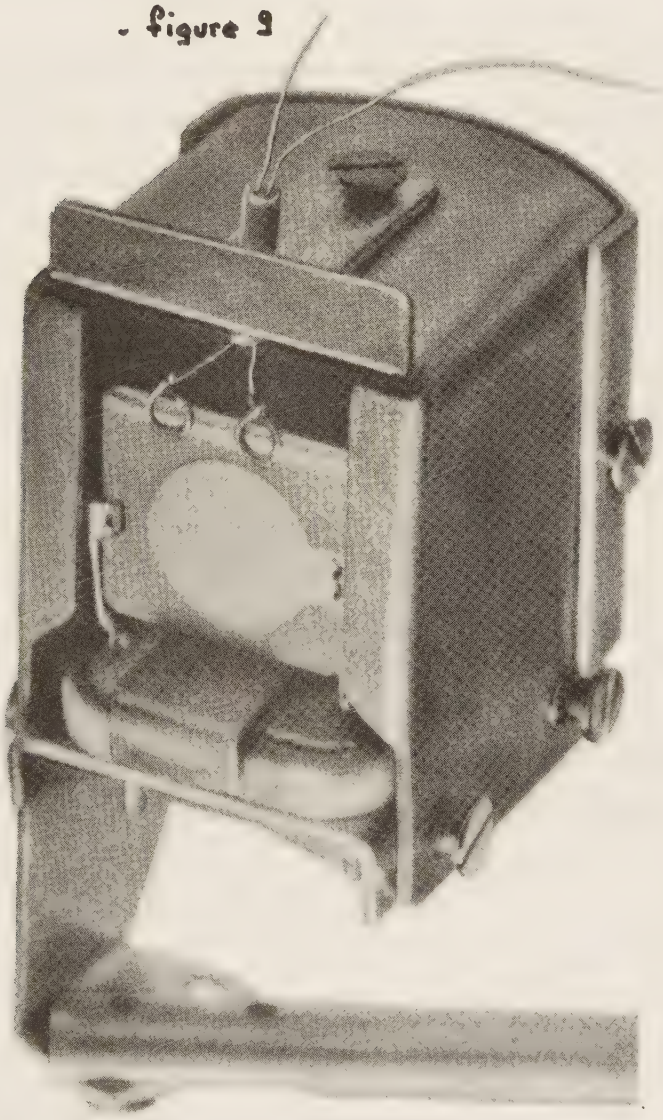
Nous avons donc choisi la méthode de la microbalance à quartz piézoélectrique à la mise au point de laquelle nous avions par ailleurs apporté notre concours en réalisant un régulateur de température transistorisé permettant de maintenir le quartz de mesure à température constante lors d'un dépôt. (45)(39)

b) Principe de la méthode piézoélectrique

Un quartz associé à un système électronique qui le fait vibrer et placé dans une enceinte à vide, permet de déterminer la masse superficielle d'un dépôt se formant sur une de ses faces par mesure de la variation de fréquence qui en résulte. (58)


Fréquencemètre
Oscillateur et Mélangeur H.F.
B_1
Ni
Cu
E_1
Potentiomètre ou Millivoltmètre
S_1
0°C
S_2
A
Cu
Cu
B_2
E_2

- figure 2



On a pu montrer que, moyennant certaines précautions, la variation relative de fréquence subie par le quartz est :

$$\frac{\Delta F}{F} = - \frac{\Delta \sigma_1}{\sigma_2} = - \frac{\frac{\Delta m_1}{S_1}}{\frac{m_2}{S_2}}$$

avec $\Delta \sigma_1 = \rho_1 \Delta e_1$

$\sigma_2 = \rho_2 e_2$

F fréquence de vibration du quartz

ρ_1 , ρ_2 masses volumiques respectives du dépôt et du quartz

Δe_1 , e_2 épaisseurs respectives du dépôt et du quartz

Δm_1 masse du dépôt de surface S_1

m_2 masse du quartz de surface S_2

Mais la fréquence de vibration variant aussi avec la température, il est indispensable de maintenir constante la température du quartz durant la formation de la couche si l'on veut obtenir une bonne fidélité. Pour y parvenir on utilise un capteur thermométrique, en couches minces solidaire du quartz, constituant la jonction chaude d'un thermocouple qui mesure la température sans affecter la vibration et fournit un signal à un régulateur chargé de maintenir constante la température par action sur le chauffage d'une résistance disposée au voisinage du quartz. (figure 9)

Nous disposons donc d'un capteur à quartz placé à proximité de la lame et recevant le même flux d'évaporation. En admettant, ce qui a été contrôlé par ailleurs à l'aide des rayons X dans le cas de l'or*, que le taux de condensation est le même sur le support poli, maintenu à température ambiante, et sur le quartz piézoélectrique, maintenu à 80°C, nous pouvons donc connaître avec une grande précision, à tout instant lors du dépôt, l'épaisseur équivalente de la couche déposée et contrôler simultanément la vitesse de dépôt. Ce dernier point est particulièrement important car la reproductibilité des résultats dépend en particulier de la bonne reproductibilité des conditions d'évaporation.

* Ce contrôle a été effectué dans le laboratoire de Mr. CROCE à la Faculté des Sciences d'Orsay.

c) Précision

Le régulateur de température fournit à la résistance chauffante du quartz une puissance telle que la f.e.m., engendrée aux bornes du thermocouple dont la soudure chaude est solidaire du quartz, reste constante. Malgré cette régulation et compte tenu des conditions d'échanges thermiques différentes avant l'évaporation (le quartz étant alors soumis au seul rayonnement de sa résistance chauffante) et pendant celle-ci (le quartz est alors soumis en plus au rayonnement du creuset) et de la mauvaise conductibilité thermique du quartz, la température moyenne de celui-ci qui diffère légèrement de celle de la soudure chaude du thermocouple, varie légèrement lors de l'évaporation. Il en résulte une dérive de fréquence d'une dizaine de Hz ce qui entraîne une incertitude instantanée sur l'épaisseur du dépôt de l'ordre de 1 Å (pour une couche d'or) ce qui est parfaitement admissible, car dès la fin de l'évaporation les conditions thermocinétiques reviennent à l'état initial et la température moyenne du quartz reprend sa valeur de départ réduisant alors l'incertitude sur la variation totale de fréquence à 2 ou 3 Hz. (voir annexe III)

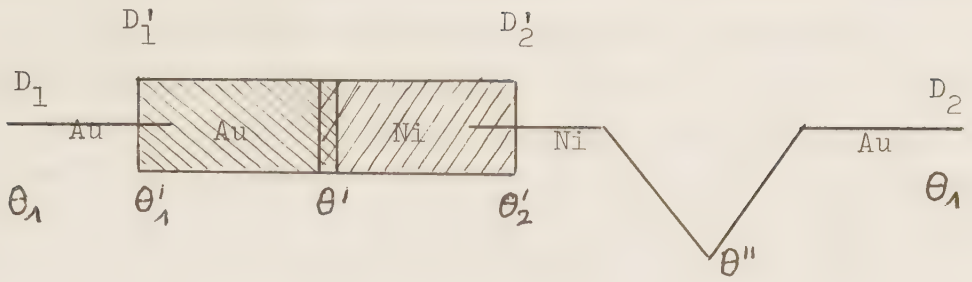
2) Détermination des températures superficielles

a) Position du problème

La bride porte-substrat comporte deux dispositifs thermostatiques séparés par un faible interstice. Si cette disposition se révèle avantageuse pour la réalisation de gradients de température le long de la lame mince, elle entraîne par contre quelques difficultés pour l'obtention d'une température uniforme sur la lame.

De plus, entre la couche mince et le récipient thermostatique, il y a le substrat de quartz présentant une certaine résistance thermique. Cela nous a conduit à envisager la détermination des températures superficielles à l'aide de sondes thermométriques en contact thermocinétique parfait avec la couche et en relation électrique avec un appareil de mesure situé à l'extérieur de l'enceinte à vide. D'autre part, il a fallu effectuer une étude par la méthode des analogies rhéoélectriques (confirmée ultérieurement par une expérimentation directe) afin de déterminer la configuration des zones équithermes à la surface du substrat dans des conditions expérimentales données dans le but de définir la configuration géométrique des capteurs thermométriques.

b) Capteur thermométrique



- figure 10 -

Il est constitué par deux couches épaisses (environ 5000 Å), l'une de nickel, l'autre du métal dont on veut étudier les propriétés en couche mince, présentant une zone de recouvrement jouant le rôle de soudure chaude pour le circuit thermoélectrique représenté figure 10.

Les travaux préliminaires (34) ont permis de montrer dans quelle mesure ce dispositif permet une détermination correcte de la température. En effet, si la f.e.m. mesurée était fournie par un couple entièrement massif elle correspondrait à une température $\theta' + \Delta\theta'$ de la jonction chaude puisque les propriétés thermoélectriques du capteur en couche mince ne sont, à priori, pas absolument identiques à celles d'un capteur massif. L'incertitude $\Delta\theta'$ est donnée par la relation :

$$\int_{\theta'}^{\theta'+\Delta\theta'} (\alpha_{Ni} - \alpha_{Au})\, d\theta = \int_{\theta'}^{\theta'_2} -(\alpha_{Ni^*} - \alpha_{Ni\infty})\, d\theta + \int_{\theta'}^{\theta'_1} (\alpha_{Au^*} - \alpha_{Au\infty})\, d\theta$$

En raison de la configuration choisie θ'_1 et θ'_2 sont peu différents de θ' et la relation devient donc :

$$(\alpha_{Ni} - \alpha_{Au})_{moyen}\, \Delta\theta' = -(\alpha_{Ni^*} - \alpha_{Ni\infty})_{moyen}(\theta'_2 - \theta') + (\alpha_{Au^*} - \alpha_{Au\infty})_{moyen}(\theta'_1 - \theta')$$

Il y a donc lieu de choisir pour notre système une géométrie telle que $\theta'_2 - \theta'$ et $\theta'_1 - \theta'$ soient le plus faible possible et de rendre de même $\alpha_{Ni^*} - \alpha_{Ni\infty}$ et $\alpha_{Au^*} - \alpha_{Au\infty}$ peu différents de zéro.

En ce qui concerne l'or (ou l'argent) les propriétés thermoélectriques des couches épaisses (D > 3000 Å) préparées en ultra vide et convenablement recuites sont très peu différentes de celles du métal massif et l'on obtient facilement $\alpha_{Au}^* - \alpha_{Au\infty} < 0{,}07\,\mu V/°C$. Par contre il n'a pas été possible de réduire $\alpha_{Ni}^* - \alpha_{Ni\infty}$ à moins de 2,5 μV/°C même pour des couches de plus de 5000 Å. Il semblerait qu'il faille atteindre une épaisseur supérieure à 10 000 Å pour se rapprocher du métal massif, mais il y a alors des problèmes de tenue mécanique des couches.

c) Etude rhéoélectrique

La nécessité de déterminer avec précision les températures superficielles et les conditions imposées par l'équation précédente pour rendre $\Delta\theta'$ aussi petit que possible nous ont amenés à effectuer une étude systématique de la répartition des températures sur notre substrat dans différentes conditions expérimentales par une méthode d'analogie.

L'étude et la critique du procédé ont été faites avec A. Faure (30) et nous nous bornerons à rappeler les résultats schématisés sur la figure 11. Le principe de la méthode est exposé en annexe I. On constate que les zones sensiblement équithermes pour un système en équilibre thermique, couvrent une très grande surface ce qui justifie le choix de la géométrie de nos électrodes.

d) Vérification expérimentale

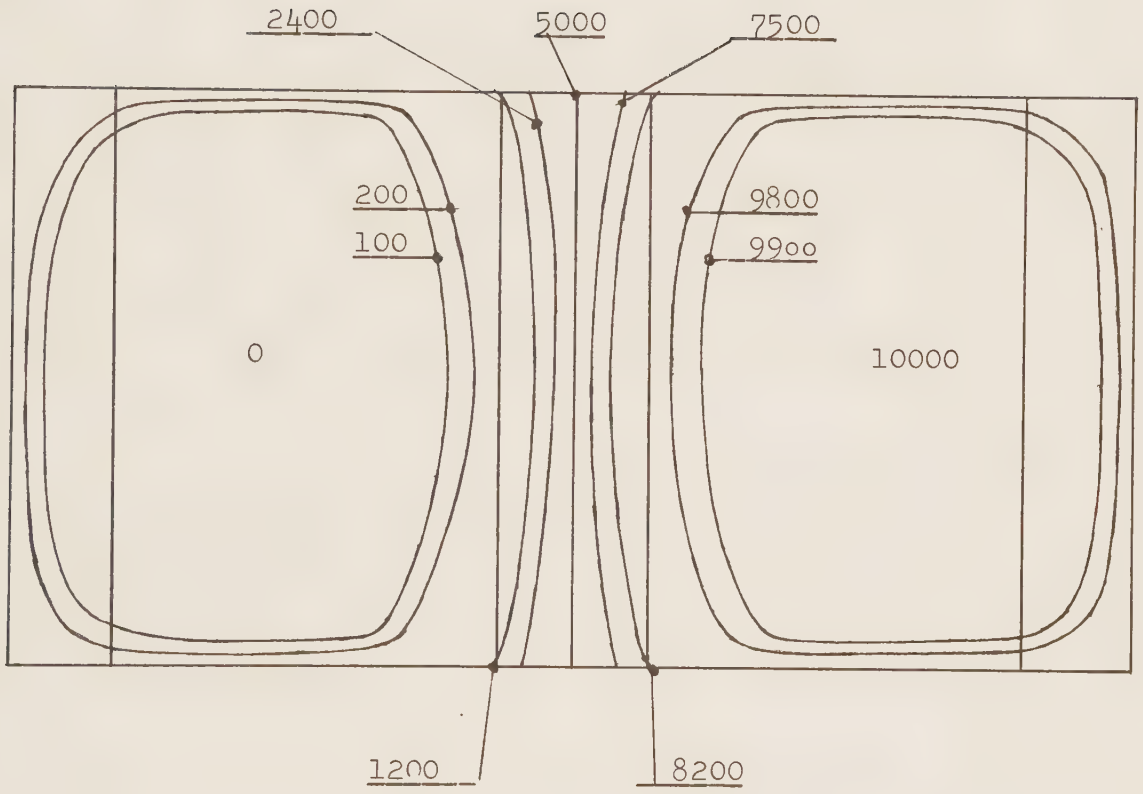
Une vérification expérimentale de ces résultats a été effectuée en déposant plusieurs capteurs thermométriques en des points devant être à une même température ou au contraire à des températures différentes d'après les résultats de l'analyse précédente. Nous avons en particulier réalisé un ensemble de capteurs présentant une électrode commune ce qui nous a permis, selon la soudure chaude considérée d'obtenir simultanément

$\theta' = \theta'_1 = \theta'_2$ ou $\theta'_1 = \theta'_2 \neq \theta'$ ou $\theta'_1 = \theta' \neq \theta'_2$

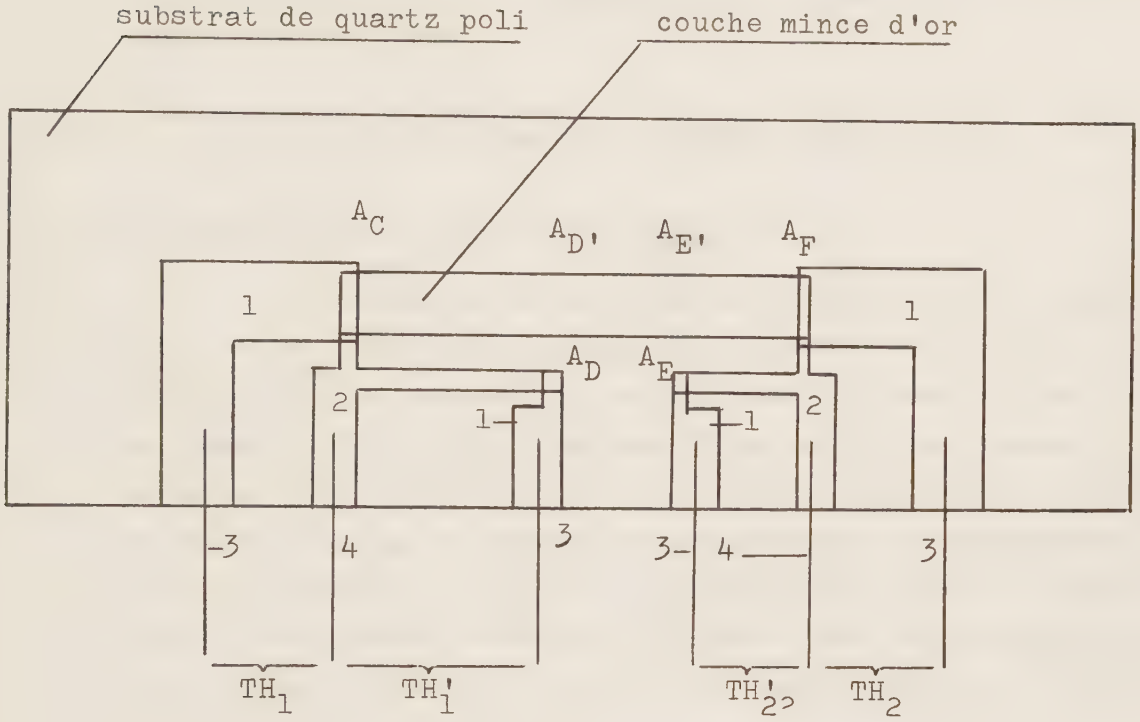
e) Précision obtenue

La vérification expérimentale précédente a permis de définir la géométrie adoptée pour l'étude (figure 11 bis). Dans ces conditions les températures Celsius superficielles, compte tenu de $\alpha_{Ni}^* - \alpha_{Ni\infty} \simeq 2{,}5\,\mu V/°C$ et de l'imperfection du contact thermique entre le substrat et la face plane des récipients thermostatiques, sont déterminées à 1 % près.

Figure 11- Répartition des températures sur la lame de quartz-
les d.d.p. sont exprimées en unités arbitraires



-figure 11 bis - disposition expérimentale d'étude adoptée



1-électrode d'or (ou argent)

2-électrode de nickel

3-fil d'or

4-fil de nickel

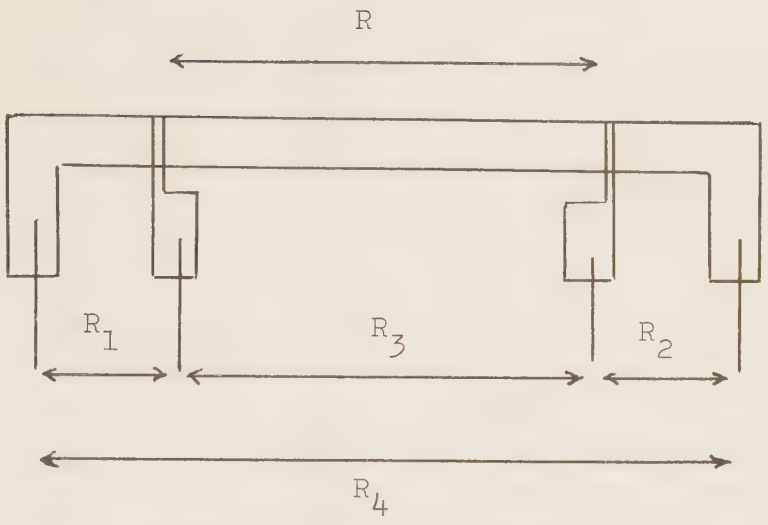
Afin d'avoir un meilleur contrôle de la température de la lame, en particulier de son uniformité, lors des traitements thermiques ou des mesures de $R = f(\Theta)$ on a réalisé deux capteurs supplémentaires Th'1 et Th'2 dont l'étude a montré que les températures sont semblables à celles en A_D' et A_E' ce qui permet de connaître la température de la couche mince étudiée en 4 points : aux deux extrémités grâce à Th1 et Th2 et en deux points intermédiaires.

3) Détermination des propriétés ohmiques

a) Dispositif de mesure de résistance

Les couches étudiées présentent, même pour les épaisseurs les plus faibles, des variations importantes de résistivité avec la température. D'autre part, les dimensions choisies pour nos lames ont pour conséquence que même aux très grandes épaisseurs les résistances à mesurer sont au moins de l'ordre de grandeur de l'ohm. Il en résulte que la détermination de ces résistances ne présente pas de difficultés particulières. Il suffit de tenir compte du fait que les fils de liaison entre la lame mince et le dispositif de mesure présentent une résistance non négligeable et susceptible (surtout en ce qui concerne les électrodes épaisses) de variations notables avec la température.

Dans un premier temps nous avons utilisé un pont de Wheatstone pour la détermination des résistances. Mais compte tenu de ce qui vient d'être dit, il fallait effectuer 4 déterminations à une température donnée pour obtenir par soustraction la résistance de la lame (figure 12).

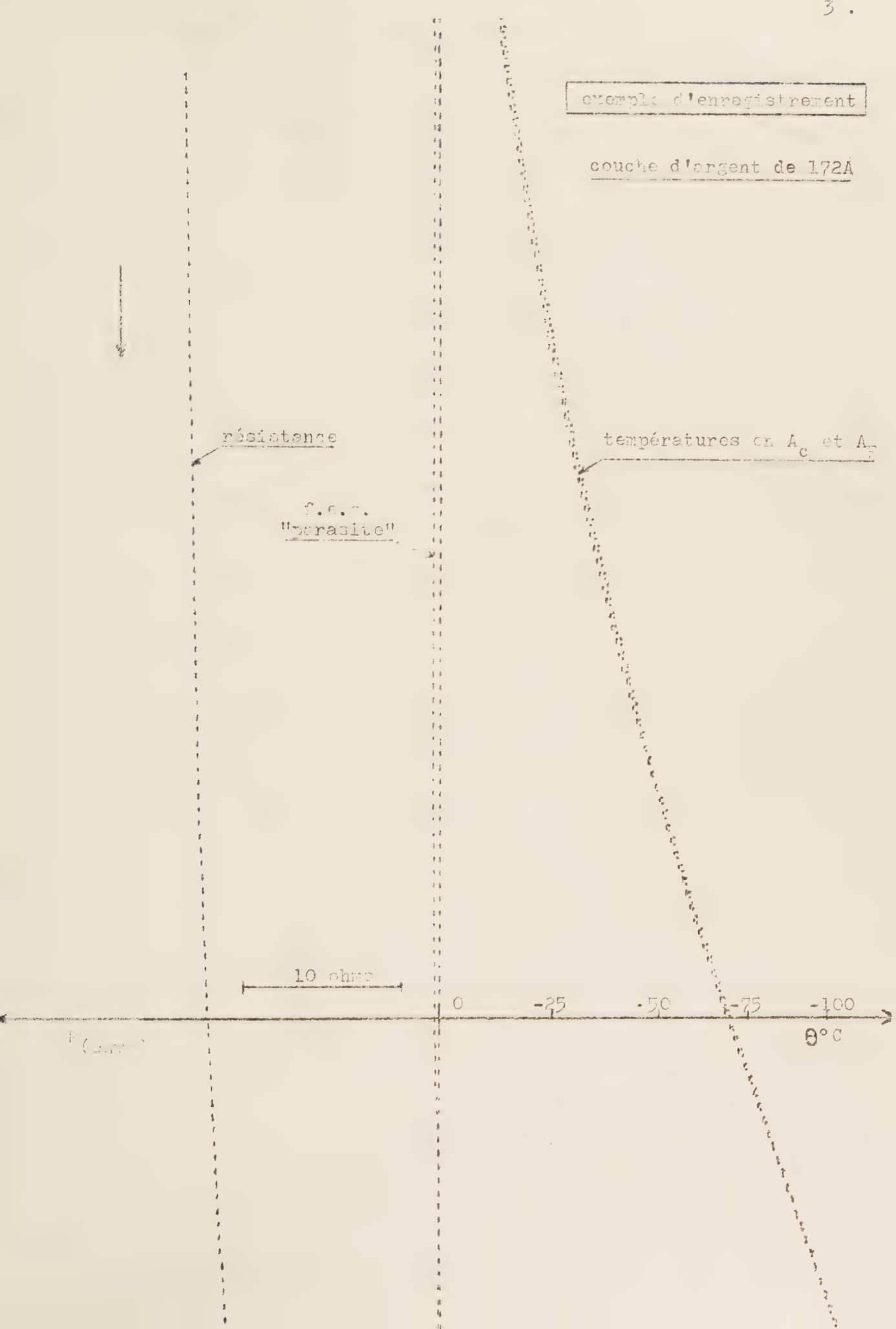


-figure 12 -

En effet $R = \left[(R_3 + R_4) - (R_1 + R_2) \right] / 2$

Ce procédé manuel peu commode a été abandonné au profit d'un dispositif automatique dont le principe est le suivant : un courant constant de faible valeur, non susceptible de modifier l'équilibre thermique de la lame par effet Joule, traverse la couche par l'intermédiaire des électrodes d'or et l'on mesure la d.d.p. engendrée aux bornes des électrodes de Ni, par la méthode d'opposition à l'aide d'un potentiomètre enregistreur. La d.d.p. mesurée (de l'ordre du mV), dans la mesure où la température de la lame est parfaitement uniforme (et si donc il n'y a pas de f.e.m. thermoélectriques parasites) est directement proportionnelle à la résistance.

L'enregistrement successif des diverses températures et de la d.d.p. aux bornes des électrodes de Ni en l'absence et en la présence du courant de mesure permet éventuellement de tenir compte d'une légère non-uniformité de température et facilite grandement l'étude des variations de résistance avec la température.


exemple d'enregistrement
couche d'argent de 172Å
résistance
températures en A_c et A_r
f.é.m.
"parasite"
10 ohms
0
-25
-50
-75
-100
θ°c

b) Dispositif de programmation des variations de température

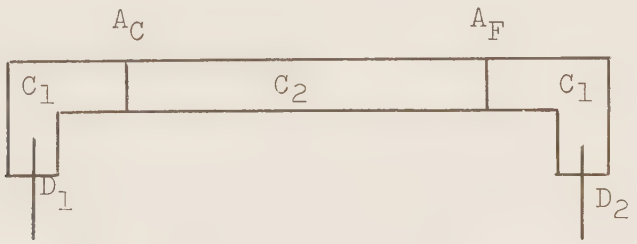
Une étude préliminaire nous ayant montré l'importance du recuit et la nécessité de son contrôle rigoureux, nous avons été amenés à mettre en oeuvre un dispositif asservi pour assurer une montée en température programmée, un maintien pendant un temps défini à une température limite précise (sans dépassement de celle-ci).

Le dispositif utilise l'asservissement (39) déjà réalisé pour la régulation de température de la microbalance à quartz vibrant, auquel on a ajouté un étage de puissance à thyristors (77) afin d'alimenter des résistances chauffantes placées dans les récipients thermostatiques. Le capteur thermométrique déposé sur le substrat est alors inséré dans la chaîne d'asservissement. La montée en température est programmée grâce au déplacement du chariot porte cellule, lui-même assuré par un moteur alimenté par un doseur cyclique. Un contact fin de course judicieusement placé permet en coupant l'alimentation du doseur cyclique d'interrompre la montée lorsqu'on a atteint la température de recuit requise.

4) Détermination des f.e.m. thermoélectriques

a) Principe retenu

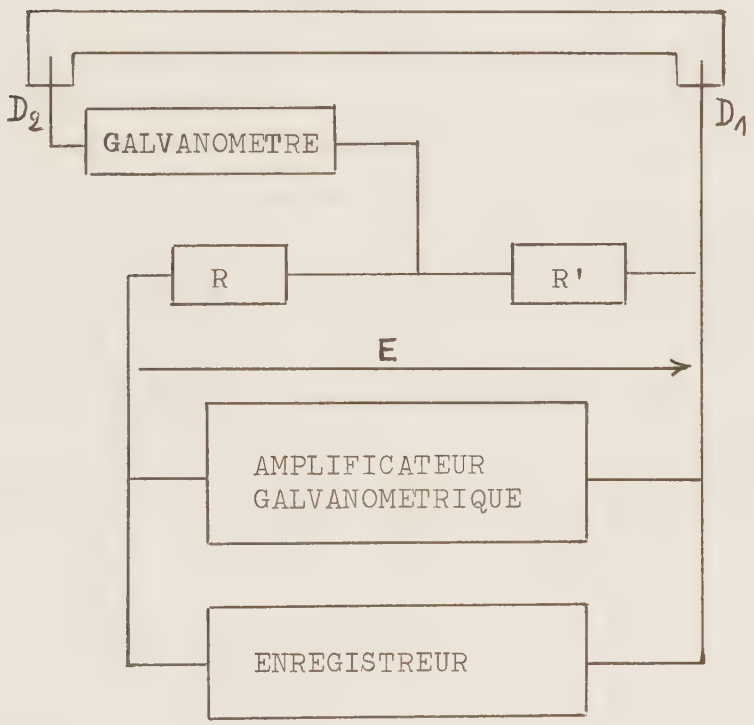
Le circuit thermoélectrique comporte la couche mince C_2 dont on veut étudier les propriétés thermoélectriques, les électrodes épaisses en or (ou Ag) C1 et les fils de liaison en or débouchant à l'extérieur du groupe à vide. (figure 13). Les jonctions A_C et A_F sont les "soudures" chaude et froide respectivement.



- figure 13 -

Ainsi qu'il a été dit dans la première partie on ne peut déterminer par la mesure que $V_{D_2} - V_{D_1}$. On emploie la méthode d'opposition. Afin de nous affranchir des sujétions liées à l'emploi d'un potentiomètre classique et compte tenu de l'ordre de grandeur des d.d.p. à mesurer (de quelques dixièmes de microvolt à 250 μV environ) nous avons mis au point un dispositif de mesure à amplification galvanométrique (48), conservant le principe de la méthode de zéro d'un potentiomètre classique, mais permettant de plus l'enregistrement automatique avec un coefficient d'amplification K connu (fonction de la gamme de l'enregistreur) de $V_{D_2} - V_{D_1}$ tout en garantissant la précision des mesures (à mieux que 0,1 μV).

Le schéma de principe du montage adopté est représenté figure 14. Une étude plus détaillée figure en annexe IV.



$$E = -K \left(V_{D_2} - V_{D_1} \right)$$

-figure 14 -

b) Processus de mesure

La détermination des propriétés thermoélectriques des couches minces par rapport au métal massif nécessite la réalisation d'un gradient de température entre les deux jonctions A_C et A_F ce qu'il est facile d'obtenir dans notre dispositif expérimental puisque l'on dispose de deux récipients thermostatiques séparés. Nous maintenons en pratique l'une des jonctions à 0°C et, avec les mêmes dispositifs que pour le recuit, nous programmons une variation lente de température de l'autre jonction de -100 à +100°C. Le maintien de la jonction froide à 0°C s'effectue automatiquement à l'aide d'un régulateur lorsque l'autre jonction est à basse température et manuellement à l'aide d'azote liquide dans le cas contraire. Le dispositif séquentiel d'enregistrement permet d'enregistrer par continuité les températures et la d.d.p. $(V_{D_2} - V_{D_1})K$.

c) Précision des mesures

Tout ce qui a été dit concernant les précautions à prendre pour obtenir une indication correcte de la température à l'aide du capteur thermométrique en couche mince peut être repris ici et en particulier il importe que la température de la jonction A_C ou A_F soit la plus proche possible de celle de la jonction électrode épaisse-fil de liaison afin de réduire au maximum dans l'expression de $V_{D_2} - V_{D_1}$ les termes parasites résultant de la légère différence entre le pouvoir thermoélectrique de l'électrode épaisse et celui du fil de liaison.

En tenant compte de ces divers facteurs, on peut montrer que l'incertitude en résultant est toujours inférieure à 0,05 μV.

V - PRATIQUE OPERATOIRE

1) Obtention des couches

a) électrodes

Nous procédons en premier lieu au dépôt en ultra vide des électrodes épaisses de Ni et Au (ou Ag) ayant sensiblement les propriétés électriques du métal massif et qui serviront, d'une part à assurer la liaison entre les divers fils de mesure et la couche à étudier, et d'autre part, comme il a été expliqué au paragraphe précédent, de capteurs thermométriques pour déterminer les températures superficielles.

Le substrat utilisé est une lame de silice transparente (pursil) polie optiquement sur ses deux faces et de structure amorphe (100x25x1,5 mm), ayant subi au préalable un cycle complet de nettoyage (trempage dans un mélange sulfochromique chaud, rinçage à l'eau distillée, séchage puis dernier rinçage à l'alcool méthylique avant mise en place sur le porte-substrat.

Les électrodes de Ni de 5000 Å sont préparées en premier lieu par bombardement électronique d'un échantillon de pureté 5N. Ensuite après recuit prolongé de la lame et changement de cache on évapore thermiquement les électrodes d'or (ou d'argent) à partir d'or 5N placé dans un creuset en bérycer chauffé par effet joule.

b) obtention de la première couche

Après un nouveau recuit, remise à la pression atmosphérique, mise en place des fils d'or et de nickel sur les électrodes et du cache définitif et nouvelle descente en vide, on procède à la préparation de la première lame dont on étudiera in situ, dans le milieu d'ultra-vide de formation, les propriétés ohmiques et thermoélectriques. Elle est obtenue avec le même dispositif d'évaporation que l'électrode épaisse de même matériau, le substrat étant maintenu à θ constant. On procède à une évaporation à faible vitesse (5 Å/mn environ) et l'on suit grâce au dispositif d'enregistrement la variation de la résistance de la lame au cours de la formation. La mesure simultanée de l'épaisseur permet de tracer ultérieurement la courbe de $R = f(D)$ au cours de la formation et en particulier de déterminer

l'épaisseur (typiquement 70-80 Å) pour laquelle la couche devient continue. On arrête la déposition lorsqu'on a atteint l'épaisseur désirée (typiquement 100 Å pour l'or).

c) justification du choix des conditions de préparation d'une couche mince

Nous évaporons l'or ou l'argent à partir d'un creuset en bérycer chauffé par effet joule avec une très faible vitesse de dépôt et sur un substrat de silice maintenu à température ambiante. Le choix de ces trois paramètres (type de dispositif d'évaporation, vitesse, température du substrat) résulte d'un compromis devant permettre l'obtention d'une couche aussi peu polluée que possible et présentant le minimum de défauts cristallins ce qui s'avère nécessaire si l'on veut étudier les propriétés thermoélectriques de cette couche. L'étude théorique de la première partie permet en effet de prévoir que la diffusion des électrons de conduction risque d'être très fortement perturbée par les collisions sur des défauts de réseau provenant soit d'impuretés incluses dans les cristaux, soit de défauts cristallins du type lacunes, fautes d'empilement etc...

Nous avons donc retenu un dispositif d'évaporation nécessitant peu d'énergie, rayonnant peu (ceci grâce à la combinaison d'un creuset en bérycer et d'une enveloppe protectrice en zircone moins conductrice de la chaleur), donc ne risquant pas de provoquer de dégazages importants des parois de l'enceinte lors de l'évaporation et permettant de maintenir une très basse pression. L'inertie thermique de ce système autorise un réglage simple et précis de la vitesse d'évaporation (celle-ci reste pratiquement constante si l'intensité du chauffage reste constante, avec une diminution très lente au fur et à mesure que le creuset se vide) rendant possible le choix de très faibles vitesses de dépôt, ce qui se révèle intéressant pour les raisons suivantes :

- une faible vitesse concourt au maintien d'une basse pression (énergie dissipée minimum). Elle favorise d'autre part la migration superficielle des atomes et par là même une meilleure cristallisation de la couche.

Le choix de la température du substrat obéit aux mêmes impératifs :

- une température trop élevée risquerait de provoquer la coalescence des grains. Il faut permettre un léger déplacement superficiel des atomes afin d'obtenir un minimum de défauts, mais il ne faut pas leur fournir une énergie telle qu'ils puissent se coaguler. Il serait de ce fait souhaitable

et la programmation de température est obtenue manuellement. Dans ces conditions il est évident que les mesures sont plus précises lors de la phase de retour à la température ambiante car on laisse alors évoluer librement le système.

Une nouvelle augmentation de température programmée jusqu'à la température de recuit permet de vérifier si celui-ci a été suffisant selon que la courbe $R = f(\theta)$ obtenue lors de la descente en température coïncide ou non avec celle obtenue lors de cette dernière montée. En cas de non superposition des courbes un nouveau recuit est effectué, suivi du même cycle de mesures.

c) Détermination des f.e.m. thermoélectriques

La détermination des propriétés thermoélectriques est alors effectuée selon le processus précisé précédemment. Dans un premier temps on réalise un cycle complet de mesures en maintenant l'une des extrémités de la couche à 273 K (jonction froide). Dans un deuxième temps, on intervertit les rôles des deux extrémités de la couche et l'on effectue un nouveau cycle de mesures. Cette façon de procéder permet de tenir compte éventuellement des f.e.m. parasites dans le circuit thermoélectrique.

3) Processus de superposition des couches

a) Mode opératoire

La première couche ayant subi le cycle de traitements thermiques et de mesures ohmiques et thermoélectriques qui vient d'être décrit, on procède à une nouvelle évaporation permettant de porter la couche à une épaisseur supérieure.

Cette couche subit alors un même cycle de traitements thermiques et de mesures. On procède ainsi à une dizaine d'évaporations successives permettant d'atteindre une épaisseur pour laquelle les propriétés étudiées sont sensiblement celles du métal massif.

et la programmation de température est obtenue manuellement. Dans ces conditions il est évident que les mesures sont plus précises lors de la phase de retour à la température ambiante car on laisse alors évoluer librement le système.

Une nouvelle augmentation de température programmée jusqu'à la température de recuit permet de vérifier si celui-ci a été suffisant selon que la courbe $R = f(\theta)$ obtenue lors de la descente en température coïncide ou non avec celle obtenue lors de cette dernière montée. En cas de non superposition des courbes un nouveau recuit est effectué, suivi du même cycle de mesures.

c) Détermination des f.e.m. thermoélectriques

La détermination des propriétés thermoélectriques est alors effectuée selon le processus précisé précédemment. Dans un premier temps on réalise un cycle complet de mesures en maintenant l'une des extrémités de la couche à 273 K (jonction froide). Dans un deuxième temps, on intervertit les rôles des deux extrémités de la couche et l'on effectue un nouveau cycle de mesures. Cette façon de procéder permet de tenir compte éventuellement des f.e.m. parasites dans le circuit thermoélectrique.

3) Processus de superposition des couches

a) Mode opératoire

La première couche ayant subi le cycle de traitements thermiques et de mesures ohmiques et thermoélectriques qui vient d'être décrit, on procède à une nouvelle évaporation permettant de porter la couche à une épaisseur supérieure.

Cette couche subit alors un même cycle de traitements thermiques et de mesures. On procède ainsi à une dizaine d'évaporations successives permettant d'atteindre une épaisseur pour laquelle les propriétés étudiées sont sensiblement celles du métal massif.

b) Justification de ce procédé

Ce mode opératoire est justifié car nous avons pu montrer qu'une couche d'une épaisseur donnée présentait des propriétés semblables quelle qu'ait été la séquence de préparation (en une seule évaporation ou par superposition d'un nombre variable de couches intermédiaires) du moment que les traitements thermiques ont été correctement effectués.

Cette façon d'opérer présente de nombreux avantages : elle permet un gain de temps appréciable puisqu'elle réduit considérablement les opérations de préparation d'électrodes. Elle permet de plus une très bonne reproductibilité des conditions de préparation (vide, vitesse d'évaporation, état du substrat, dimensions de la lame mince...) et de mesure.

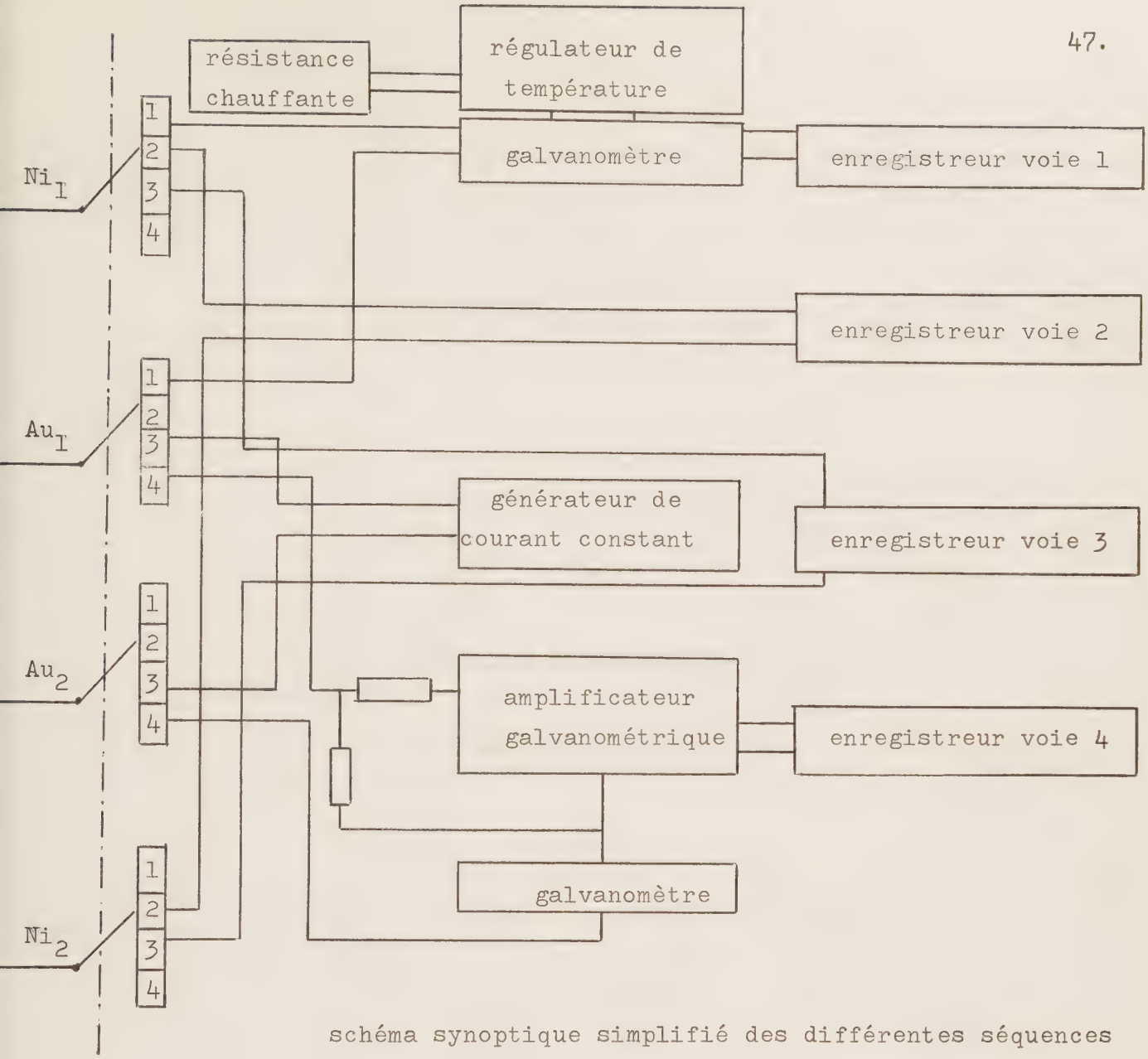


schéma synoptique simplifié des différentes séquences de mesure

position du commutateur	fonction réalisée	séquence de mesure
1	régulation et enregistrement de la température du substrat	recuit ou mesures
2	mesure f.e.m. parasites	étude ohmique
3	mesure de R par passage d'un courant constant	étude ohmique
4	mesure de f.e.m. thermoélectrique avec amplificateur galvanométrique	thermoélectricité

CHAPITRE 3

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - ACTION D'UN TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA RESISTIVITE ET LA STRUCTURE

Les résultats souvent fort différents, voire même contradictoires obtenus par divers auteurs (5)(10)(19)(78)lors de traitements thermiques sur des couches minces, nous ont incité à effectuer une étude préliminaire systématique des effets de vieillissement et de recuit sur le comportement ohmique et sur la structure de nos couches avant d'entreprendre l'étude ohmique et thermoélectrique proprement dite de celles-ci.

Cette étude systématique a eu pour but de mettre en évidence une procédure de traitement thermique permettant d'obtenir des propriétés reproductibles et une structure aussi voisine que possible du métal massif de façon à réduire au maximum l'importance des défauts vis à vis de l'effet d'épaisseur sur les propriétés étudiées.

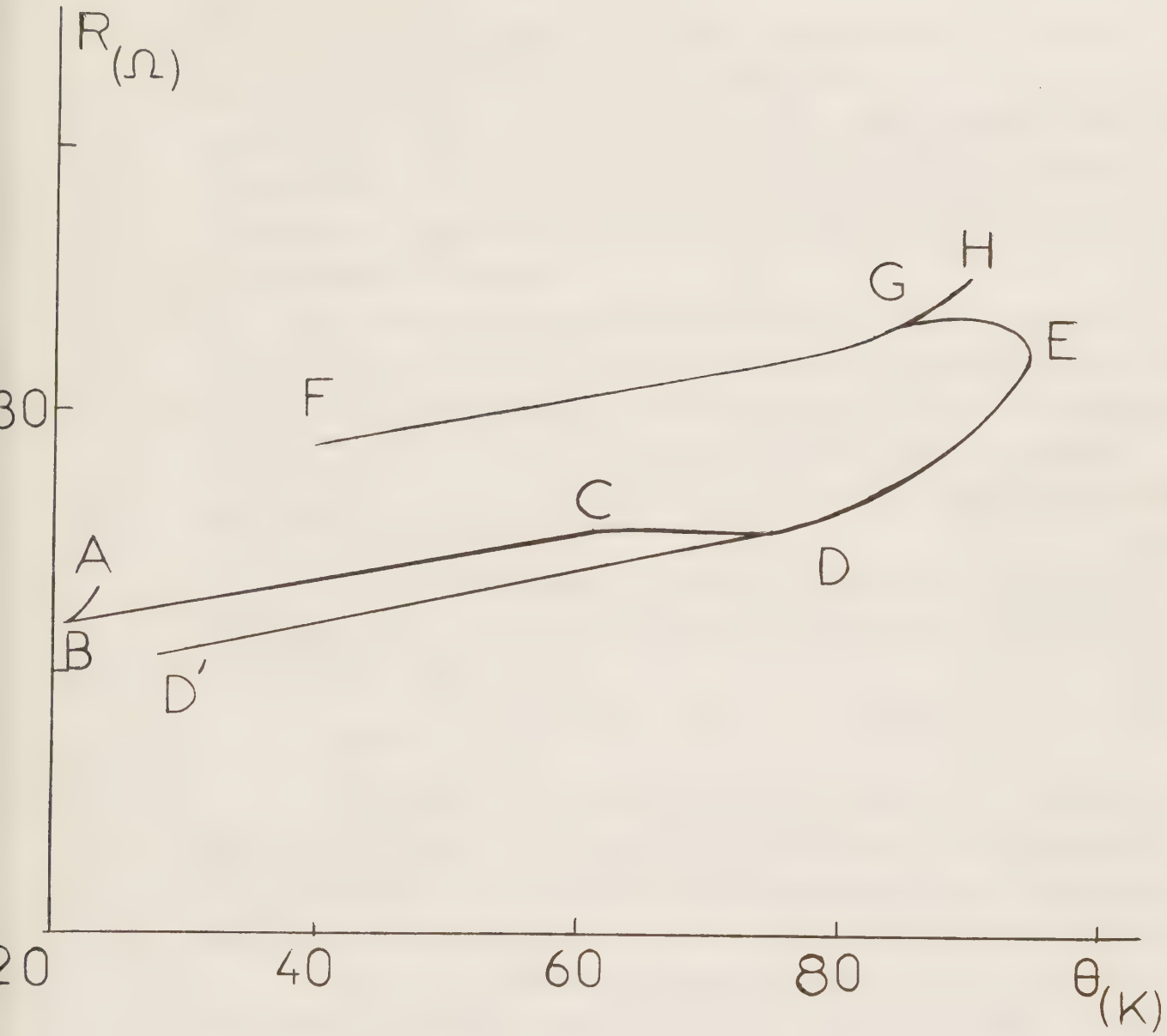
Les résultats de cette étude reposant sur des mesures de variation de résistance ont été ensuite confirmés par une étude structurale en microscopie électronique.

1) Expérimentation préliminaire dans le cas des couches d'argent (42)

Sur un substrat de silice sur lequel on a préalablement déposé les diverses électrodes comme précisé précédemment, on dépose dans les conditions (pression, vitesse de dépôt...) qui seront celles de notre expérimentation ultérieure, une couche de 100 Å d'épaisseur qu'on laisse vieillir à température ambiante pendant 36 heures. La lame est alors soumise à un cycle thermique complet, contrôlé grâce aux régulateurs de température, dont la figure 15, montrant l'évolution de la résistance en fonction de la température, schématise le déroulement.

A : fin d'évaporation.
AB : vieillissement spontané, retour à la température ambiante et maintien pendant 36 h.
BC : première augmentation de température. La courbe représentative est assimilable à une droite et la variation de résistance est parfaitement réversible.

- Figure 15- Action d'un traitement thermique sur la résistance d'une couche d'argent-



CD : on constate une diminution irréversible de la résistance due à la recristallisation et à la migration des lacunes compensant partiellement l'augmentation de résistance liée à la température (collisions électrons-phonons).

DD' : après maintien pendant 12 h de la température Θ_D, on obtient une variation linéaire réversible de la résistance.

DE : au delà de Θ_D, la recristallisation fait place progressivement à un phénomène de coalescence des grains qui se traduit par une augmentation irréversible de la résistance (si l'on continue à augmenter la température la résistance augmentera jusqu'à l'infini, ce qui traduira une discontinuité complète de la couche).

EF : cette portion du diagramme met en évidence l'irréversibilité du phénomène de coalescence. La portion de courbe FG assimilable à une droite indique une zone de variation réversible de la résistance. La lame possède encore une structure sensiblement stable (pour $\Theta < \Theta_D$) mais moins régulière qu'en DD', si l'on augmente à nouveau la température le phénomène de coalescence se poursuit (GH).

Cette étude a été effectuée pour une dizaine d'épaisseurs différentes. Dans tous les cas, l'aspect du diagramme $R = f(\Theta)$ est sensiblement le même.

2) Cas de l'or

Le processus de stabilisation des couches d'or est sensiblement semblable. Une étude très poussée ayant été effectuée par Chauvineau (19) dans des conditions de préparation très proches des nôtres, nous avons admis les résultats de cette étude dont nous rapportons les conclusions.

Pour des couches d'or préparées en ultra-vide la recristallisation apparaît pour des températures de recuit de plus de 60°C, présente une vitesse maximum vers 120°C. L'évolution irréversible semble terminée vers 170°C. Un chauffage sous ultra-vide au delà de 200°C provoque une attaque thermique entraînant une augmentation irréversible de la résistance.

3) Conséquences pratiques

On tire divers renseignements d'ordre pratique de cette étude systématique des effets de vieillissement et de recuit des lames.

a) Vieillissement à température ambiante

D'une part, il apparaît qu'il n'est pas nécessaire de laisser reposer très longtemps les couches avant de leur faire subir un traitement thermique, puisque le vieillissement spontané semble achevé très peu de temps après la fin de la préparation de la couche. On se limitera donc en pratique à une dizaine d'heures au maximum.

b) Vitesse et température de recristallisation

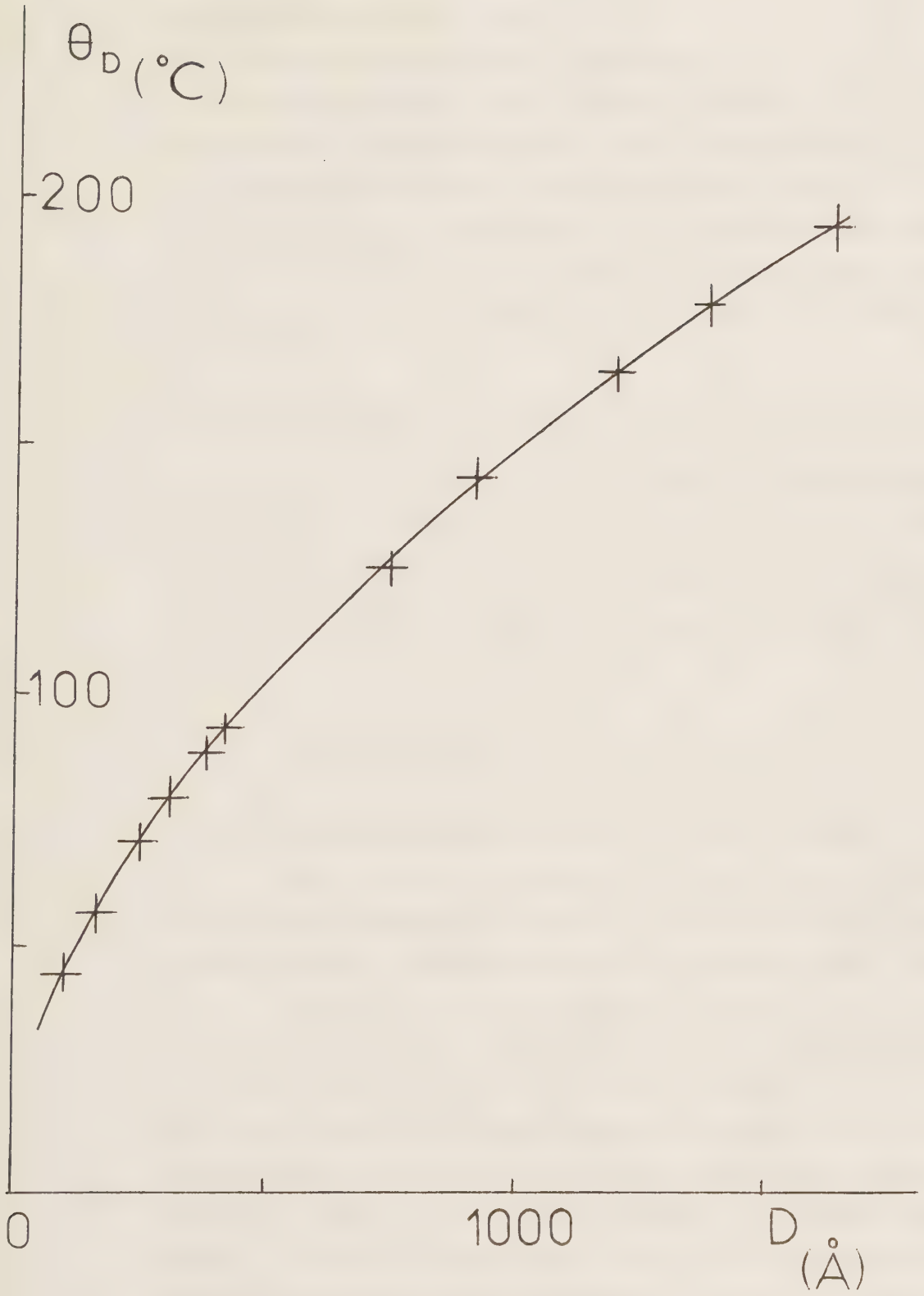
D'autre part, il apparaît, en particulier en ce qui concerne les couches d'argent formées à la température ambiante, qu'en dessous de 60°C on ne peut mettre en évidence de diminution irréversible et rapide de résistance. Au delà de cette température, on constate une diminution globale de résistance traduisant certains phénomènes de réarrangement cristallin. La vitesse de cette transformation irréversible est d'autant plus rapide que la température est plus élevée, mais il apparaît au vu de divers essais que le résultat final sera sensiblement le même quelle que soit la température de recuit.

Ainsi, une couche d'argent de 2000 Å maintenue à 60°C pendant 95 h présentait une résistivité identique à celle d'une autre couche de même épaisseur recuite seulement 4 h à 200°C.

c) Température critique

On a pu mettre en évidence que la température limite θ_D à ne pas dépasser lors des recuits est une fonction croissante et régulière de l'épaisseur D. L'examen de la courbe représentative de cette fonction (figure 16), dans le cas des couches d'argent permet de prévoir que des couches d'épaisseur inférieure à 80 Å ne peuvent être stables à la température ambiante et qu'il est impossible de faire subir un recuit (même à basse température) susceptible d'améliorer la structure à des couches de moins de 130 Å puisqu'on a montré par ailleurs que la température doit au moins être de 60°C pour avoir un effet favorable et qu'à cette température la coalescence des grains sera déjà très importante pour ces épaisseurs.

Figure 16- Variation de la température limite de recuit θ_D des couches d'argent avec l'épaisseur-



d) Procédure de recuit adoptée

Ces divers résultats nous ont conduit à adopter un processus expérimental différent dans le cas de l'or et de l'argent. Dans ce dernier cas, les faibles valeurs des températures limites permises nous ont amené à effectuer nos recuits pour la presque totalité des couches à des températures très voisines de Θ_D. Dans le cas de l'or au contraire, compte tenu des valeurs élevées de ces températures (dès 100 Å on peut atteindre 150°C sans risque de coalescence), on s'est tenu à une température unique pour tous les recuits, 120°C, permettant d'obtenir des résultats dans des temps convenables sans pour cela mettre en péril la qualité de l'atmosphère résiduelle.

e) Importance sur la résistivité du vieillissement et du recuit

Dans tous les cas la résistance varie très peu par vieillissement spontané (2 à 3 % maximum) et l'effet du recuit est lui même peu important. Ce phénomène s'explique en raison du processus adopté pour la préparation des couches en très bon vide ($\simeq 4.10^{-10}$ Torr). Les résultats des variations de résistance par suite du recuit sont consignés dans les tableaux 1 et 2.

4) Etude structurale

a) Préparation de couches en vue de l'étude structurale

Nous avons en vue d'une étude structurale en microscopie et diffraction électronique en liaison avec les propriétés ohmiques et thermoélectriques, préparé un certain nombre de couches témoins.

La disposition expérimentale adoptée, notre maîtrise des traitements thermiques, la précision de notre détermination in situ et au cours de la formation de l'épaisseur des couches nous ont permis de réaliser pour cette étude des couches d'épaisseur uniforme et connue sur toute leur longueur mais ayant subi des traitements thermiques connus et différents sur leur longueur : il est ainsi possible, de maintenir une extrémité de la couche à la température ambiante (et donc de lui conserver sensiblement la même structure qu'en fin d'évaporation) de recuire l'autre extrémité à une température peu différente de Θ_D et le milieu de la couche à une température intermédiaire (60°C par exemple). Cela nous permet de définir

trois zones structurales différentes sur la même couche et de vérifier l'exactitude des affirmations du paragraphe précédent concernant l'effet d'un recuit sur la structure.

Il est aussi possible de préparer sur la même lame, grâce à un cache approprié, une couche présentant plusieurs plages d'épaisseurs à laquelle on fait subir un recuit uniforme à une température inférieure à la température limite permise pour l'épaisseur la plus faible mais pendant un temps suffisant pour que l'on soit sûr que même pour la plus grande épaisseur le processus de stabilisation thermique soit achevé.

Nous avons pu visualiser aussi sur une couche le processus de coalescence qui se produit lorsqu'on dépasse la température limite et grâce à un réglage adéquat des temps et température de recuit nous avons pu mettre en évidence plusieurs stades de ce processus.

b) Opérations de vérification

Les couches préparées spécialement pour l'étude en microscopie électronique ont subi certaines opérations de vérification de leurs propriétés ohmiques et mêmes thermoélectriques :

b.1) couches uniformes en épaisseur : après dépôt des électrodes on procède à un dépôt initial de 150 Å auquel on fait subir un cycle de mesure avant recuit et, si le recuit est possible, un recuit suivi du même cycle normal de mesures. Si les résultats de ces mesures sont conformes à ceux obtenus au cours des expériences précédentes, on dépose alors une couche superposée de façon à obtenir l'épaisseur totale prévue pour cette couche. On lui fait à nouveau subir un cycle de mesures à basse température puis, si les résultats sont convenables on effectue le traitement différencié par zone. On admet que si les résultats des mesures sont en bonne concordance avec ceux préalablement obtenus pour ce même matériau aux mêmes épaisseurs, le traitement thermique différencié permettra une étude structurale significative. Cette hypothèse tient compte de la très bonne reproductibilité de nos résultats car le principe du traitement thermique différencié par zone empêche tout contrôle à posteriori des propriétés ohmiques de la couche et donc de l'effet de ce traitement.

b.2) pour les couches devant présenter une variation d'épaisseur, on effectue une semblable séquence de contrôle : couche préliminaire de 150 Å, recuit suivi d'un cycle de mesures, puis évaporation d'une couche superposée pour amener l'épaisseur totale à 400 Å suivie d'un recuit et d'un cycle de mesures de contrôle, puis, si les résultats sont bons, évaporation des surépaisseurs dans les zones prévues et dernier traitement thermique.

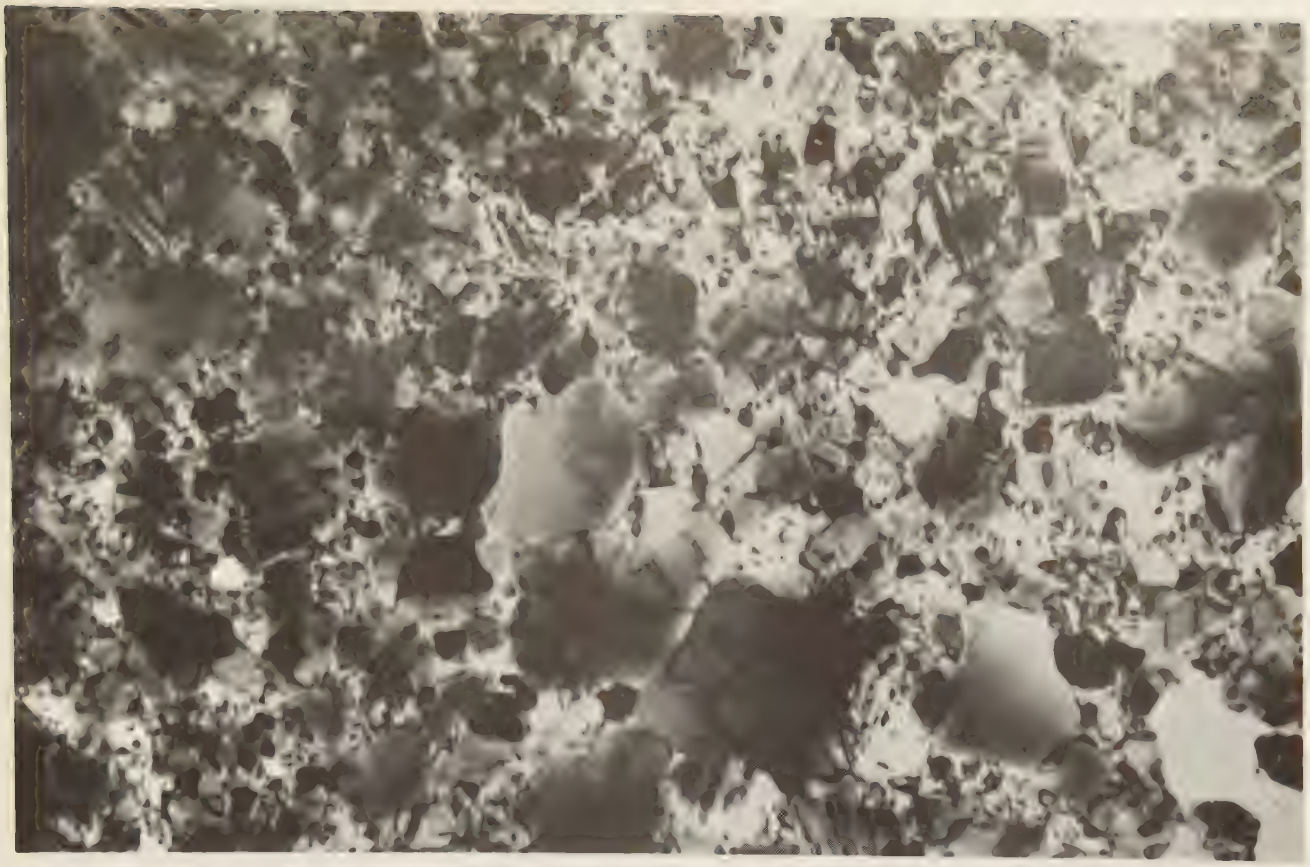
c) Interprétation des résultats

Cette étude nous permet de suivre l'évolution de la structure pour une couche mince d'or et d'argent d'épaisseur donnée en fonction de la température de recuit, et pour une température de recuit donnée, l'évolution de la structure avec l'épaisseur.

Les figures 17 - 19 montrent l'évolution d'une couche d'argent de 600 Å selon la température de recuit. La comparaison entre les photos 17 - 18 permet de mettre en évidence le processus de recristallisation dû au recuit, tandis que la photo suivante montre l'évolution irréversible de la coalescence des grains lorsqu'on dépasse la température limite. Il est à noter que ce processus n'est encore que très partiel et qu'entre les agglomérats on peut encore voir en divers endroits une structure cristalline voisine de celle de la photo 18.

La figure 20 montre la structure d'une couche de 400 Å ayant subi le même recuit que celle de la photo 18, tandis que la figure 21 présente une couche de 600 Å obtenue en 5 couches superposées. On constate que les structures sont très semblables ce qui justifie et la technique de recuit adoptée et le principe des couches superposées.

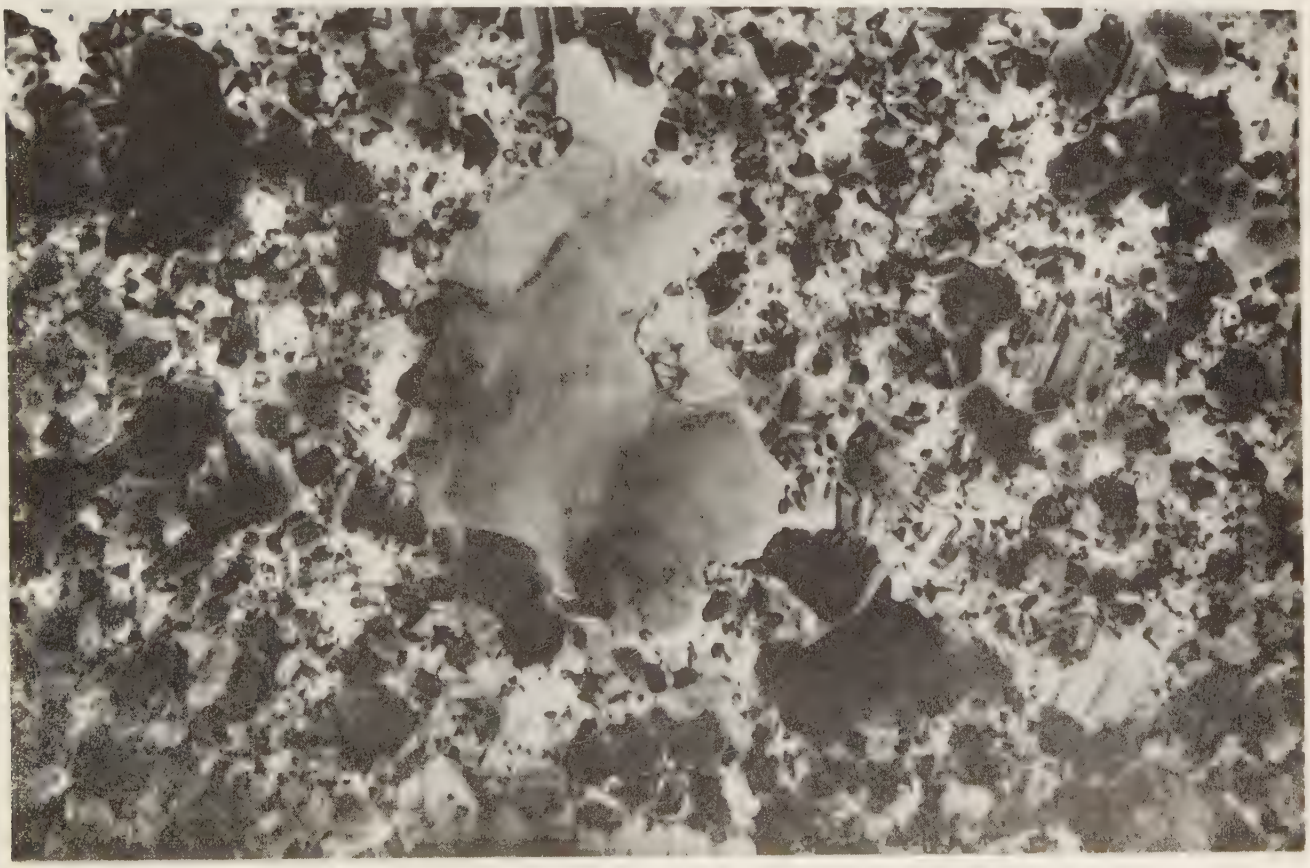
La principale caractéristique commune à tous ces clichés est la présence de très gros cristaux (quelques microns) au milieu d'un ensemble de petits cristaux (500-1000 Å) ce que confirment tous les diagrammes de diffraction des électrons présentant des renforcements en certains points.



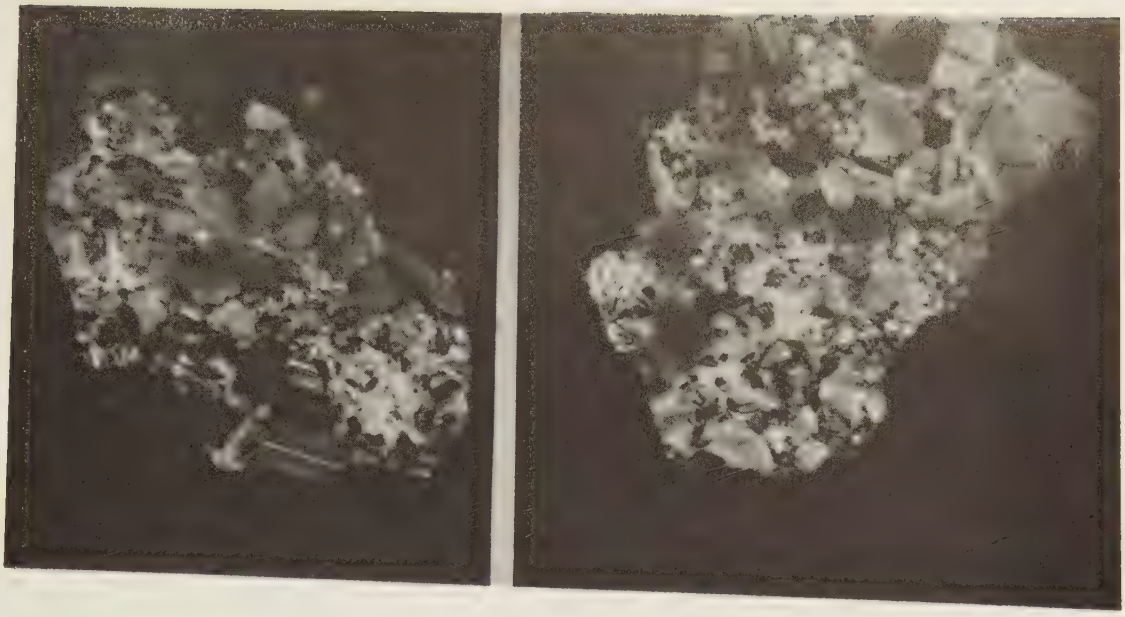
- figure 17 - couche d'argent de 600Å non recuite
x 24000

- figure 18 - couche d'argent de 600Å recuite
x 24000

- figure 19 - couche d'argent de 600A recuite au delà de x 30000



- figure 20 - couche de 400A recuite dans les mêmes conditions que celle de la figure 18 - x 30000



- figure 21 - couche d'argent de 600A recuite obtenue par superposition de 5 couches ,on figure à gauche une couche de 400A obtenue sur le même substrat et ayant subi simultanément les mêmes traitements thermiques.

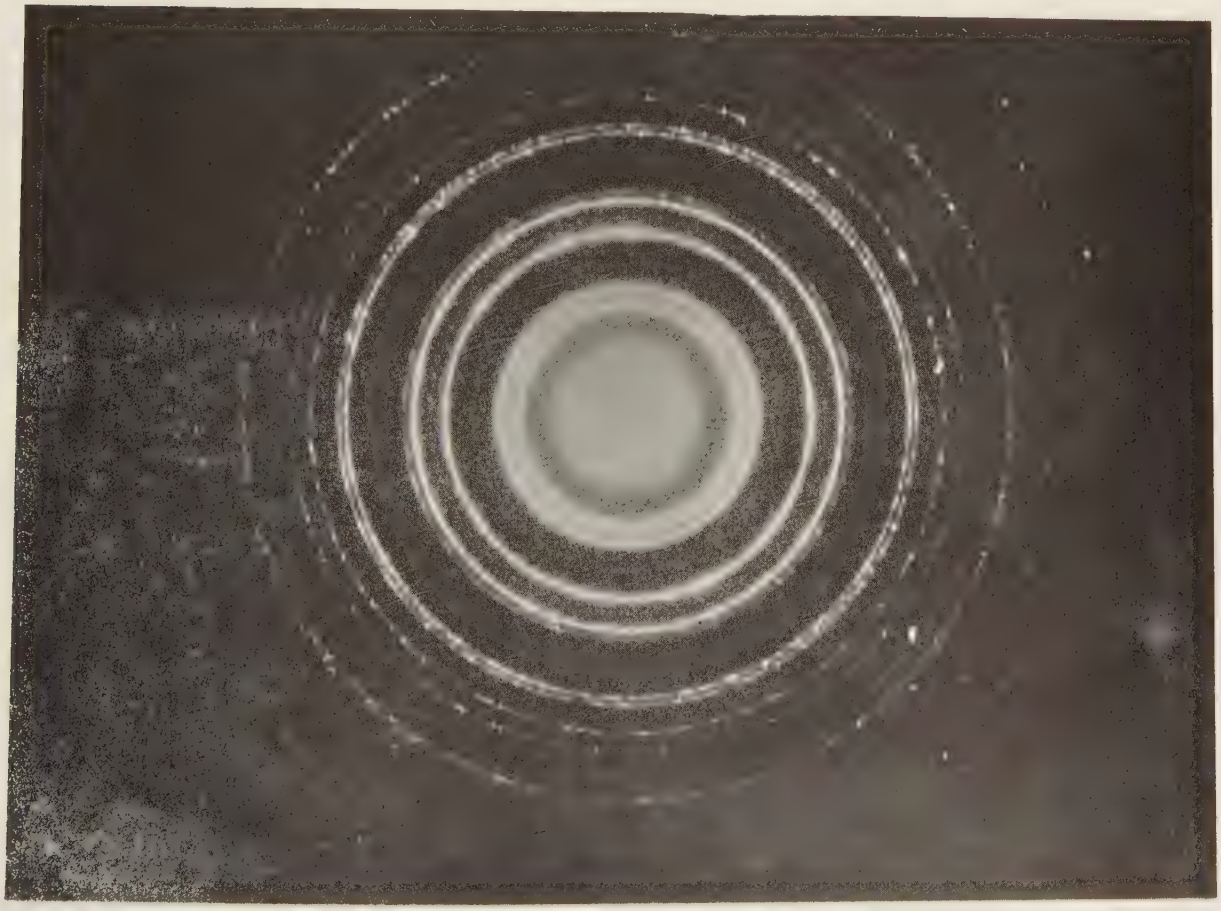
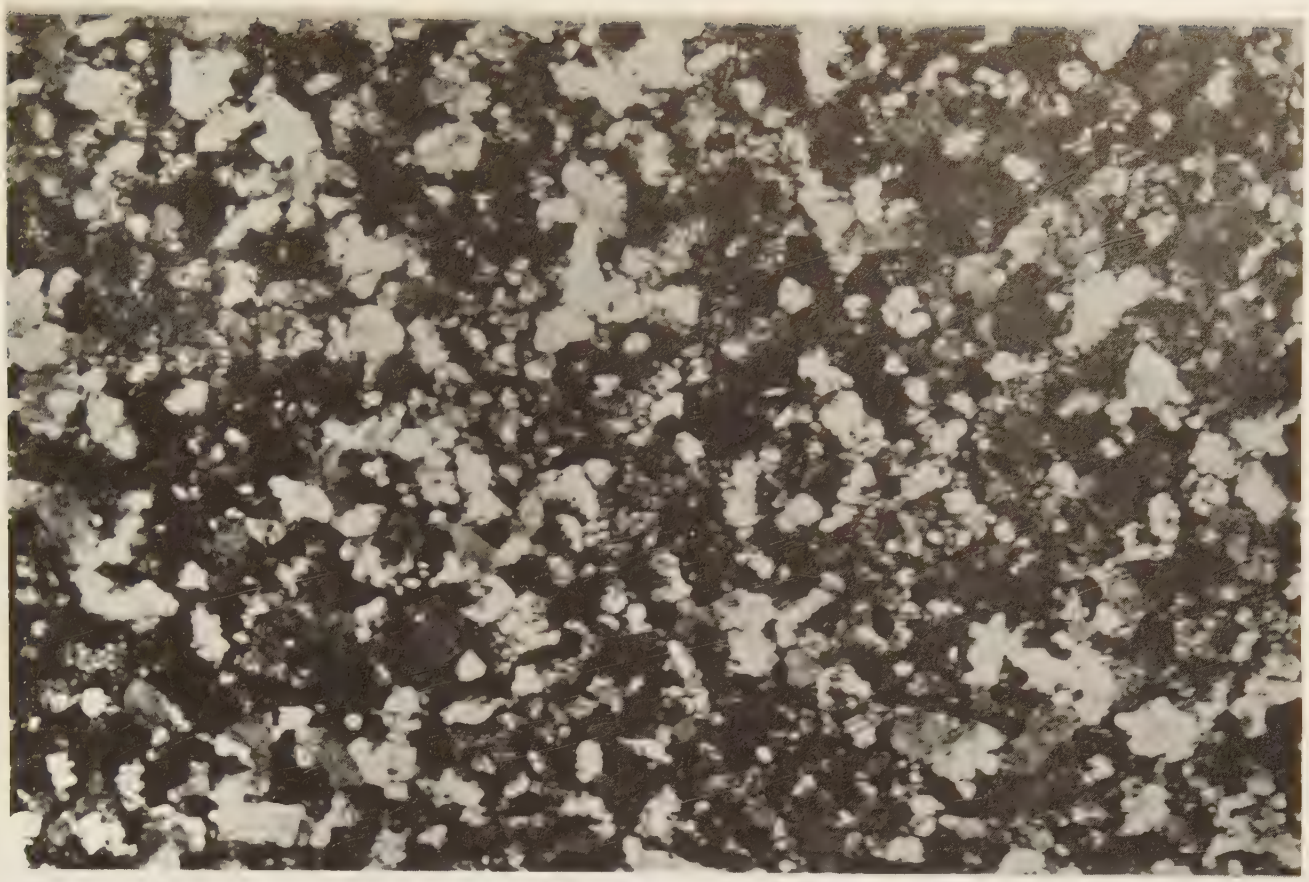
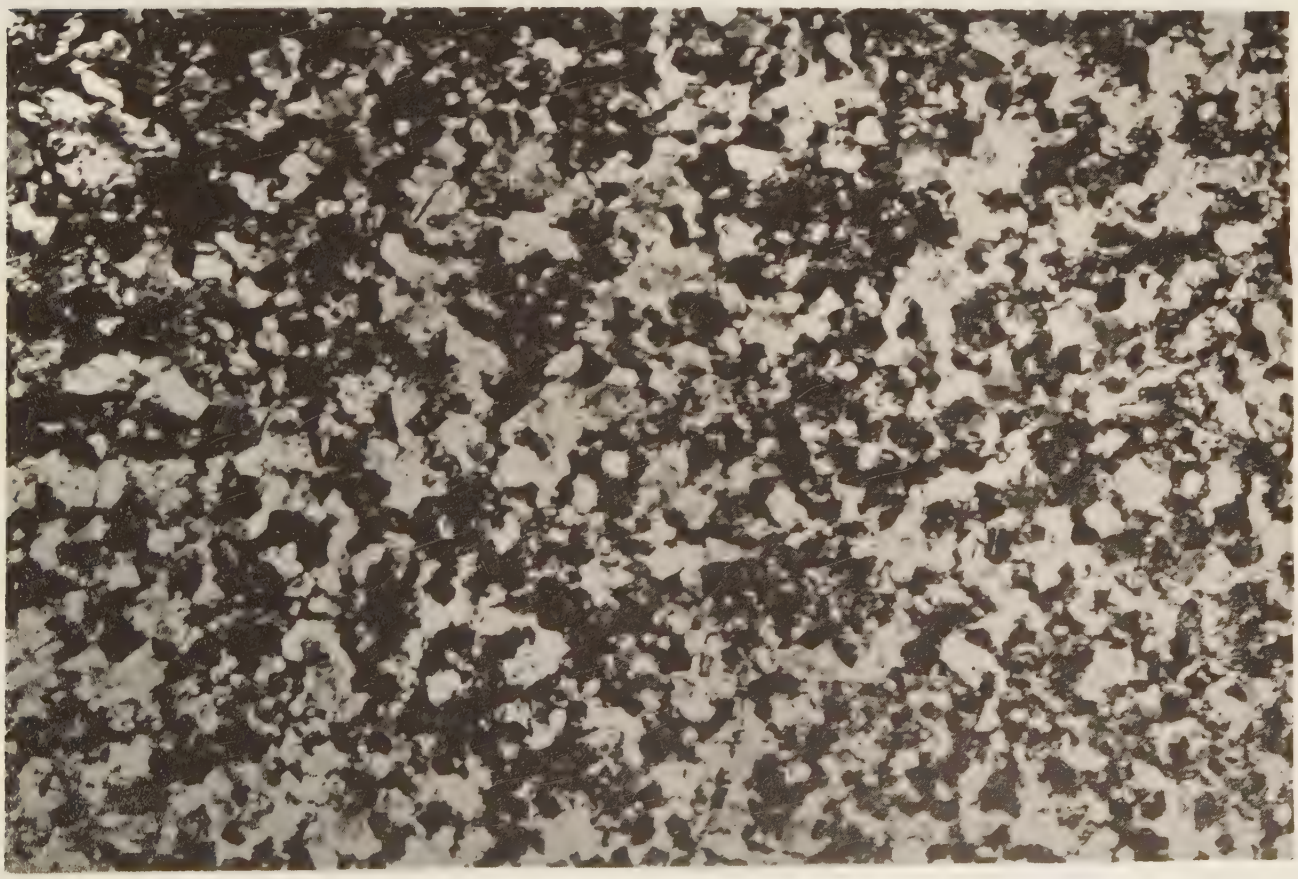


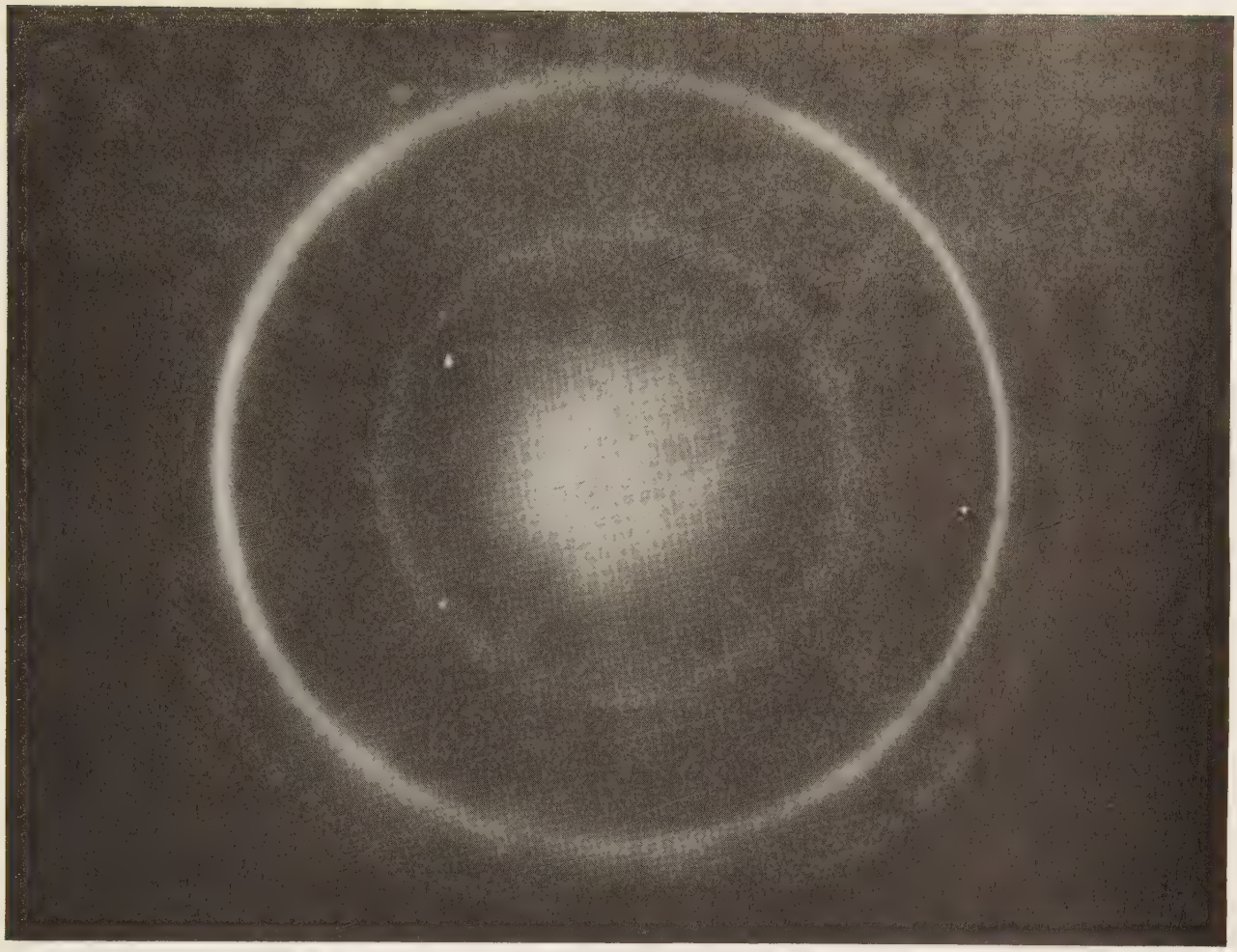
Diagramme de diffraction électronique relatif à la couche de la figure 18-



- figure 22 - couche d'or de 900A,non recuite,x 24000



- figure 23 - couche d'or préparée simultanément à la précédente et recuite à 120°C, x 24000 -



- figure 24 - Diagramme de diffraction électronique relatif à la couche d'or de la figure 22 -

Les photos suivantes sont relatives à des couches d'or : on constate que la structure est beaucoup plus homogène et que le recuit ne semble pas provoquer de recristallisation (les grains ont sensiblement les mêmes dimensions dans les divers cas). On peut seulement supposer qu'il provoque une migration des lacunes ce que l'on ne peut voir ici. Le diagramme de diffraction est caractéristique d'un matériau poly cristallin mais avec un renforcement d'anneau indiquant une texture (111) prononcée ce qui différencie assez nettement l'or et l'argent. (Figures 22-23-24).

Une analyse détaillée des diagrammes de diffraction permet de vérifier la pureté de nos couches et de confirmer les qualités de non-pollution de notre évaporateur.

II - PROPRIETES OHMIQUES DES COUCHES D'OR ET D'ARGENT

1) Cas des couches d'or

a) Variation de la résistance avec la température

Dans la plage de température concernée, la résistance des couches stabilisées par un recuit adéquat, varie linéairement avec la température ainsi que le montrent les figures 25 et 26 représentant respectivement pour une couche d'or de 317 Å la variation $R = f(\Theta)$ et pour l'ensemble des couches d'une même série d'évaporations la variation $\frac{R_\theta}{R_o} = f(\Theta)$ (R_θ est la résistance à Θ de la couche d'épaisseur D considérée et R_o sa résistance à 273 K).

Les droites représentatives de $\frac{R_\theta}{R_o} = f(\Theta)$ ont des pentes croissantes avec l'épaisseur ce qui est conforme à la théorie. La résistivité est une fonction décroissante de l'épaisseur et croît donc avec D d'autant que $\frac{\partial \rho^*}{\partial \theta} \simeq \frac{\partial \rho_\infty}{\partial \theta}$ (pour $D > \frac{3}{4} \ell_\infty$).

b) Détermination du coefficient de température de la résistance

La figure 27 représente le coefficient de température $\beta = \frac{1}{R_o} \cdot \frac{dR}{d\theta}$ en fonction de l'épaisseur. Les différents points de mesure se placent sur une courbe régulièrement croissante tendant vers une asymptote dont la valeur peut être déterminée en utilisant la relation due à Sondheimer $\beta D = \beta_\infty \left[D - \frac{3}{8} \ell_\infty (1-p) \right]$ dont la courbe représentative est donnée figure 28. La pente conduit à $\beta_\infty = 3{,}45.10^{-3}\ °C^{-1}$.

Figure 25 - Variation de la résistance d'une couche d'or de 317A en fonction de la température-

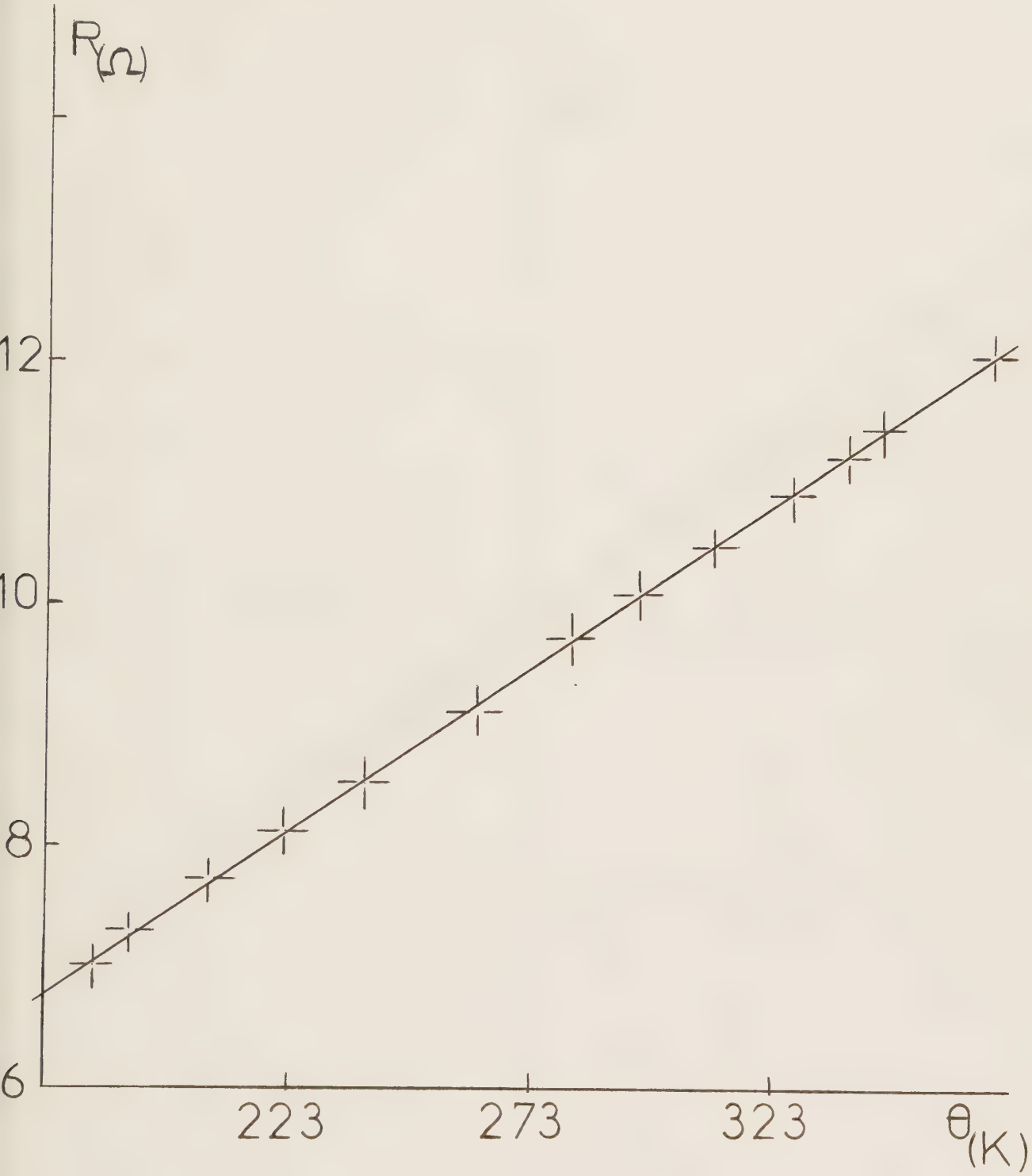


Figure 26- Réseau de courbes $R_\theta/R_o = f(\theta)$ pour une série d'évaporations de couches d'or-

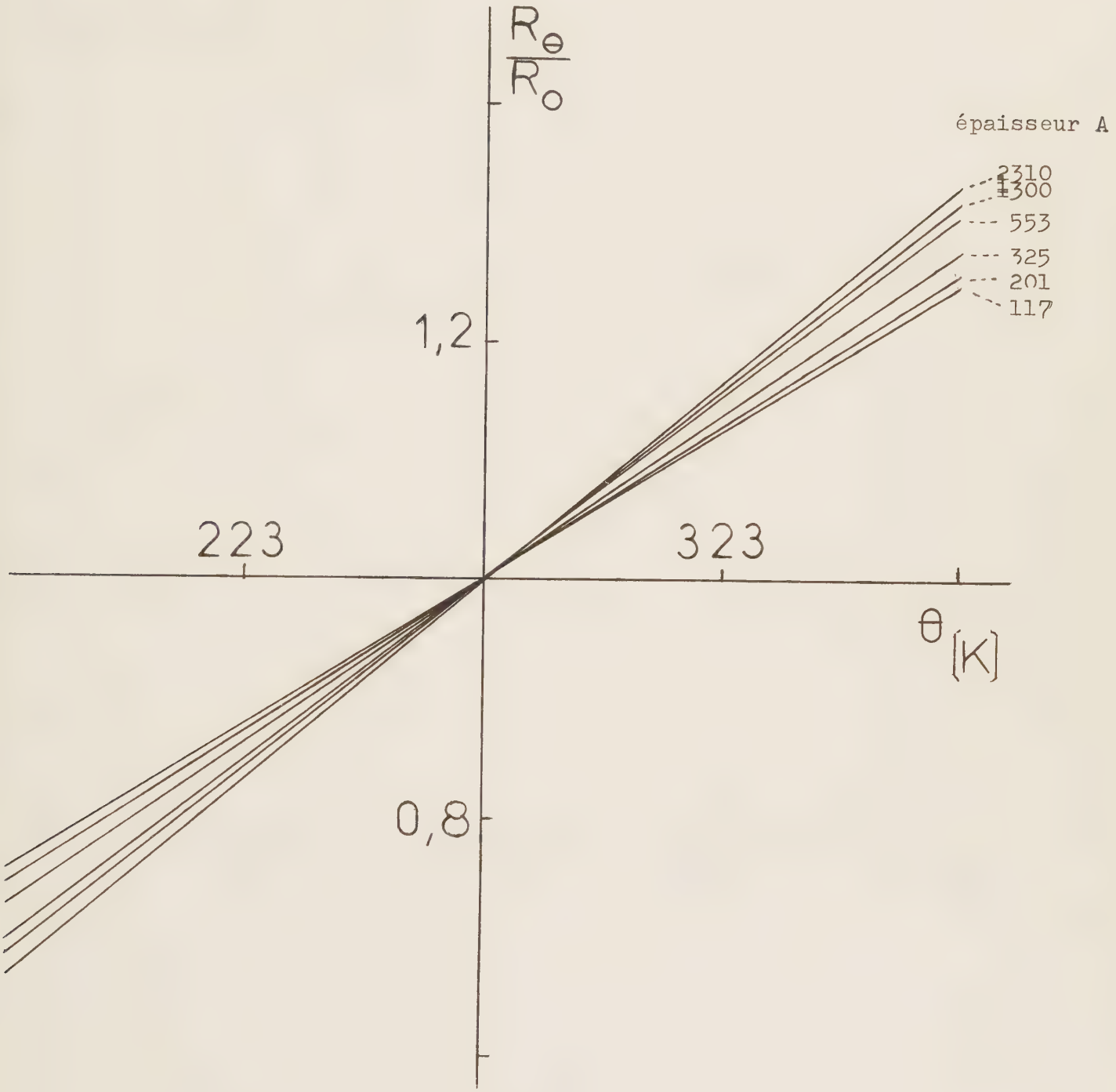


Figure 27- Coefficient de température des couches d'or
en fonction de l'épaisseur-

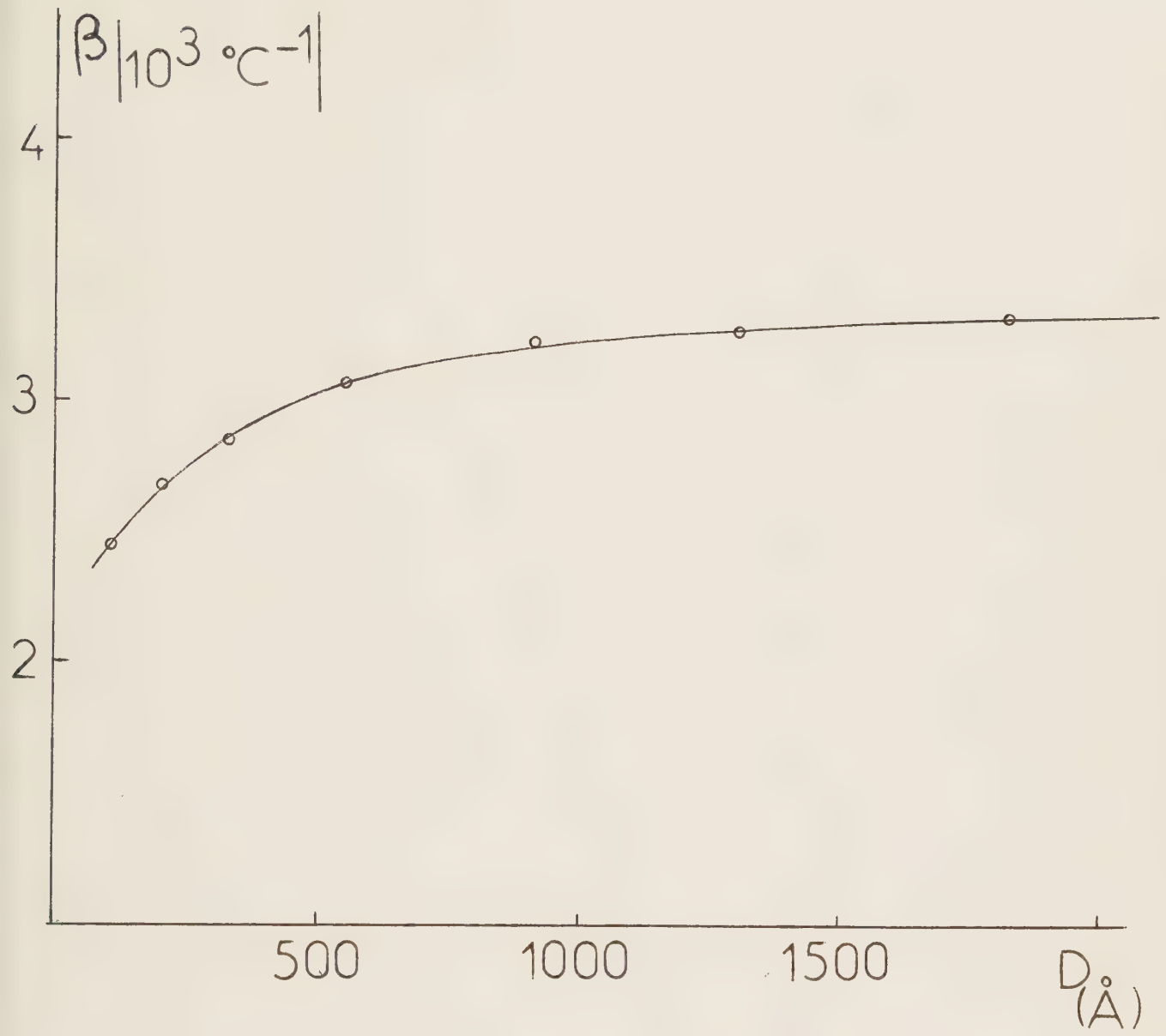


Figure 28 - $\beta D = f(D)$ dans le cas des couches d'or de grande épaisseur-

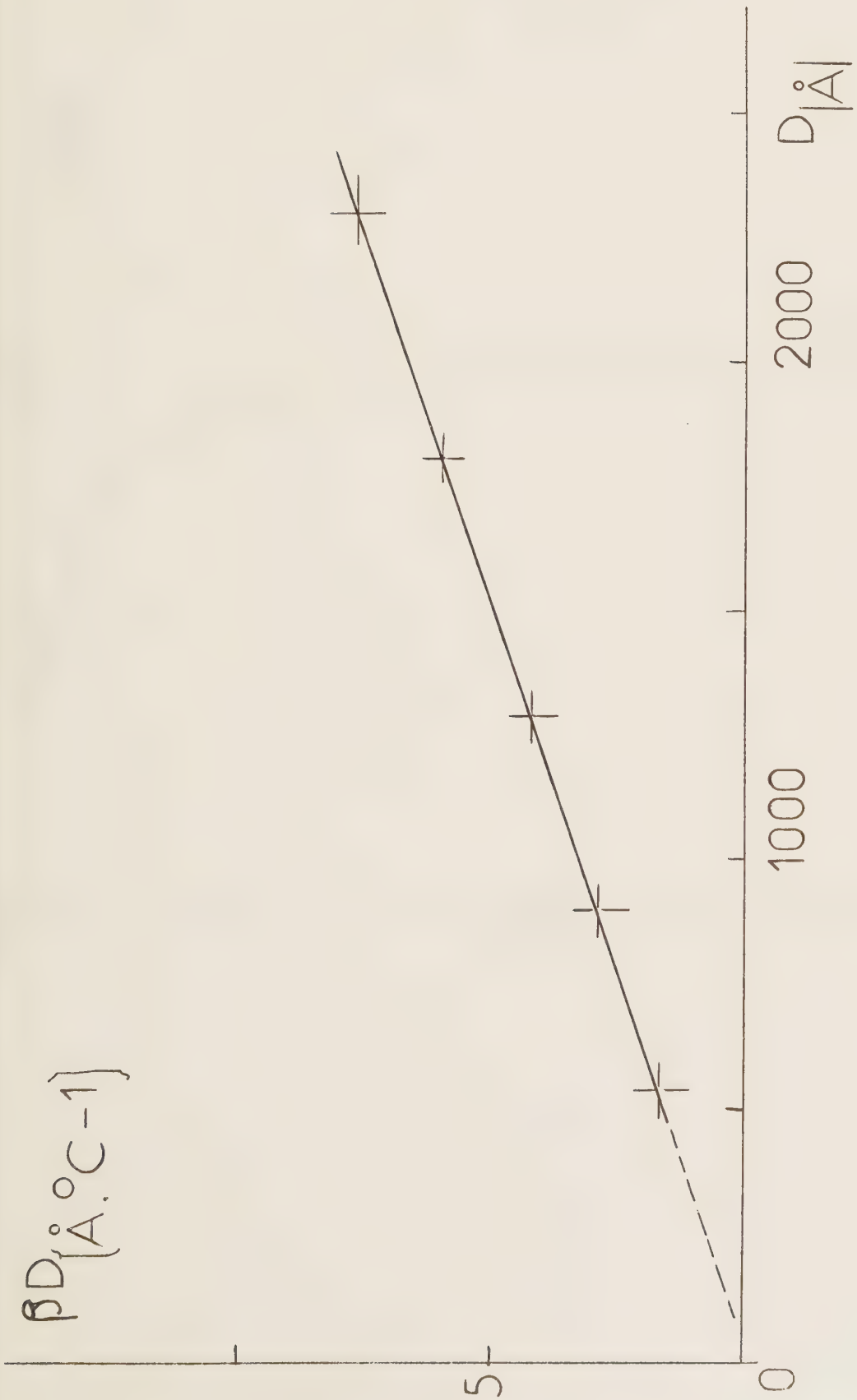


Figure 29 - Conductibilité relative des couches d'or à 273K en fonction de l'épaisseur-

o une série d'évaporations

× une autre série d'évaporations

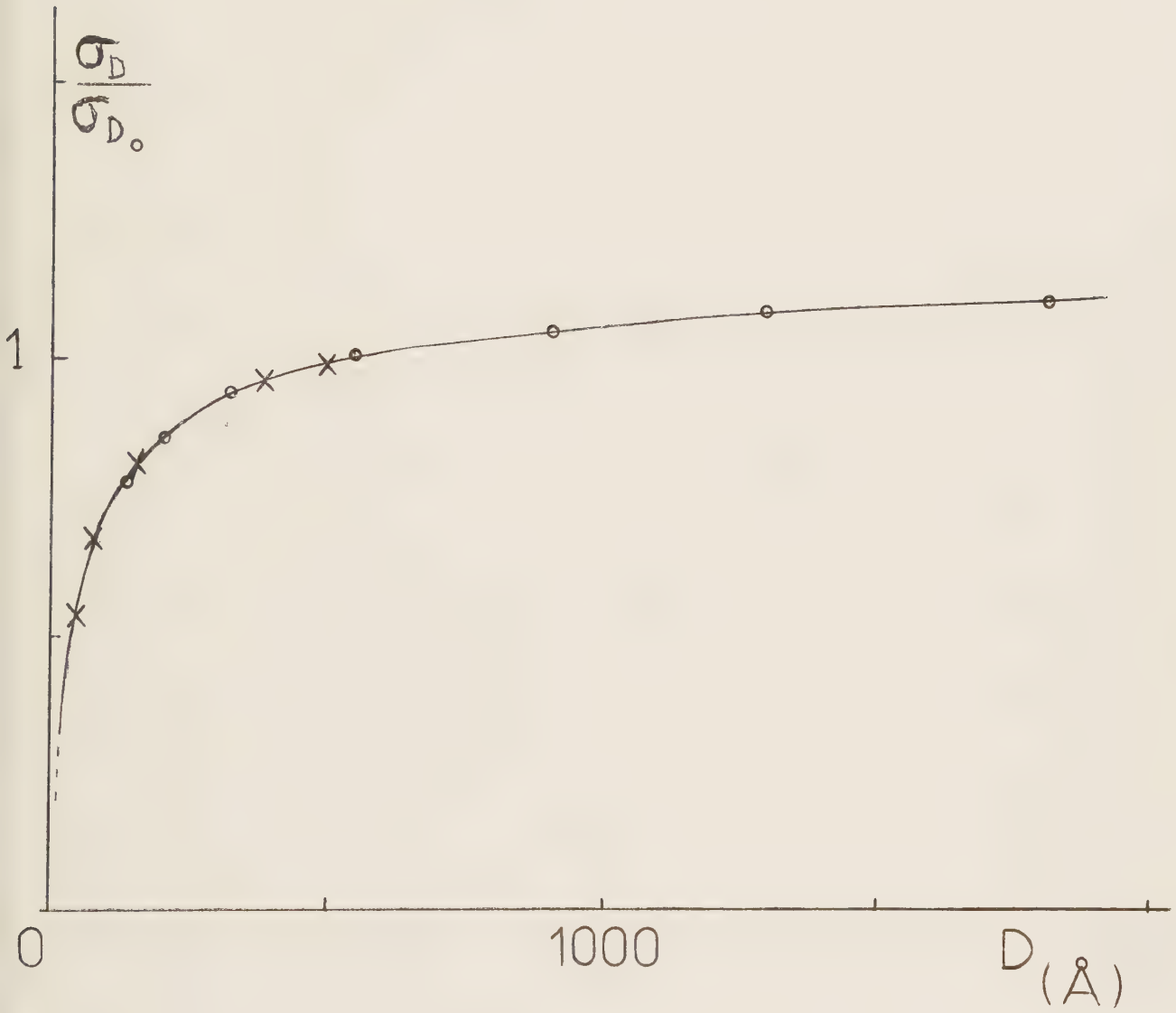
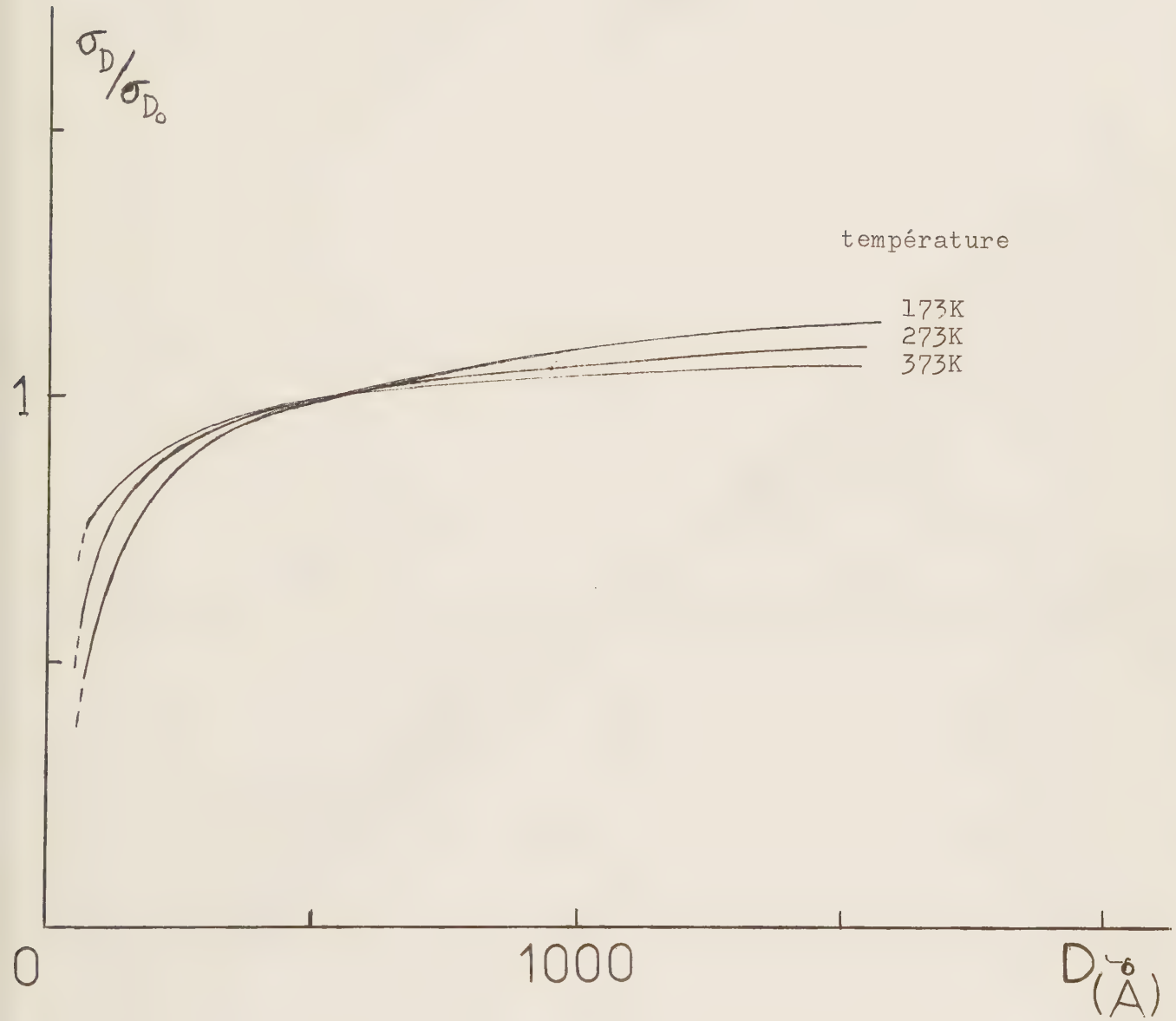


Figure 30 - courbes $\sigma_D/\sigma_{D_\infty} = f(D)$ à diverses températures
cas des couches d'or-



-figure 31- courbes $R_\theta/R_o = f(\theta)$ pour une série de couches d'argent-

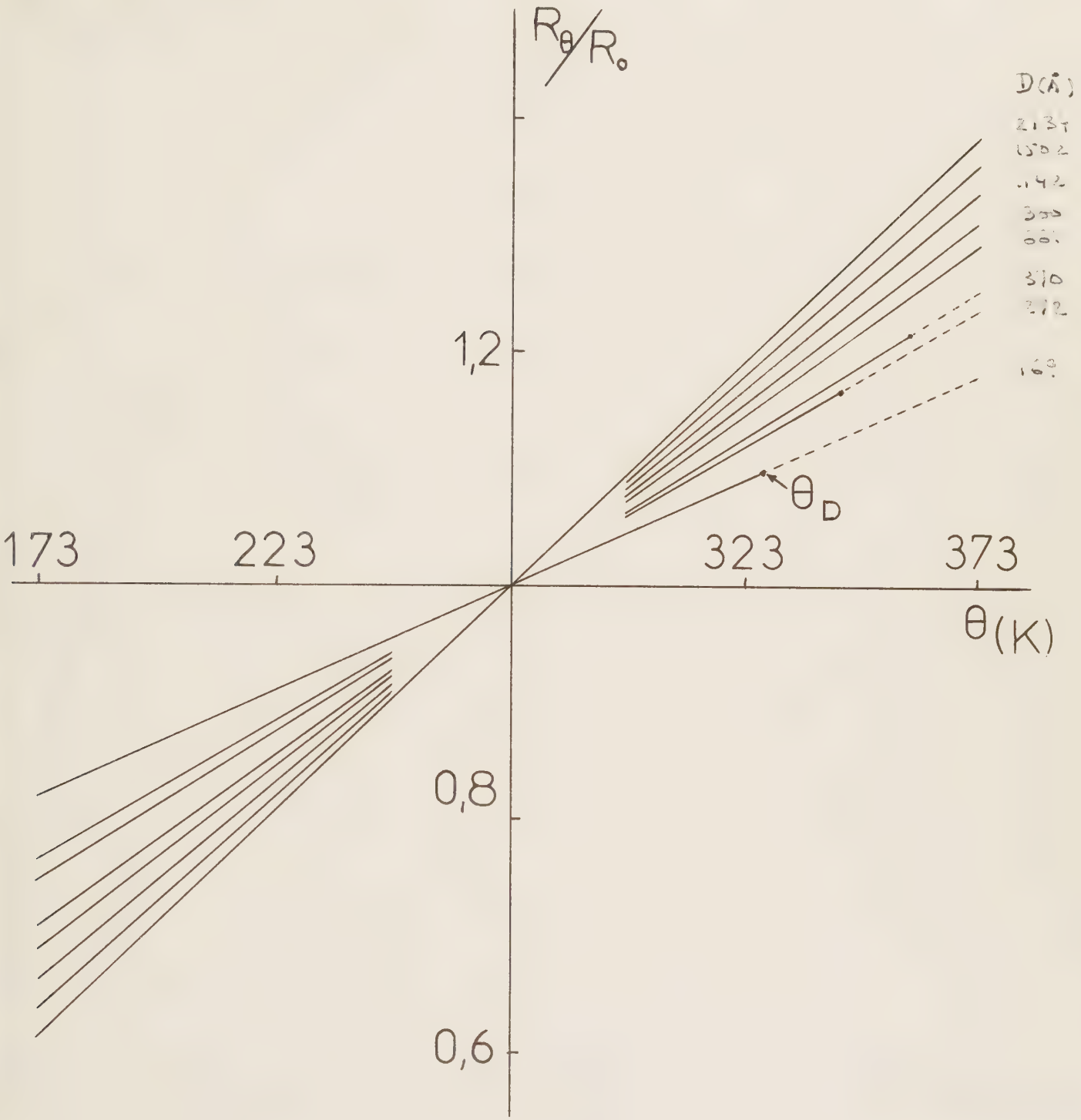
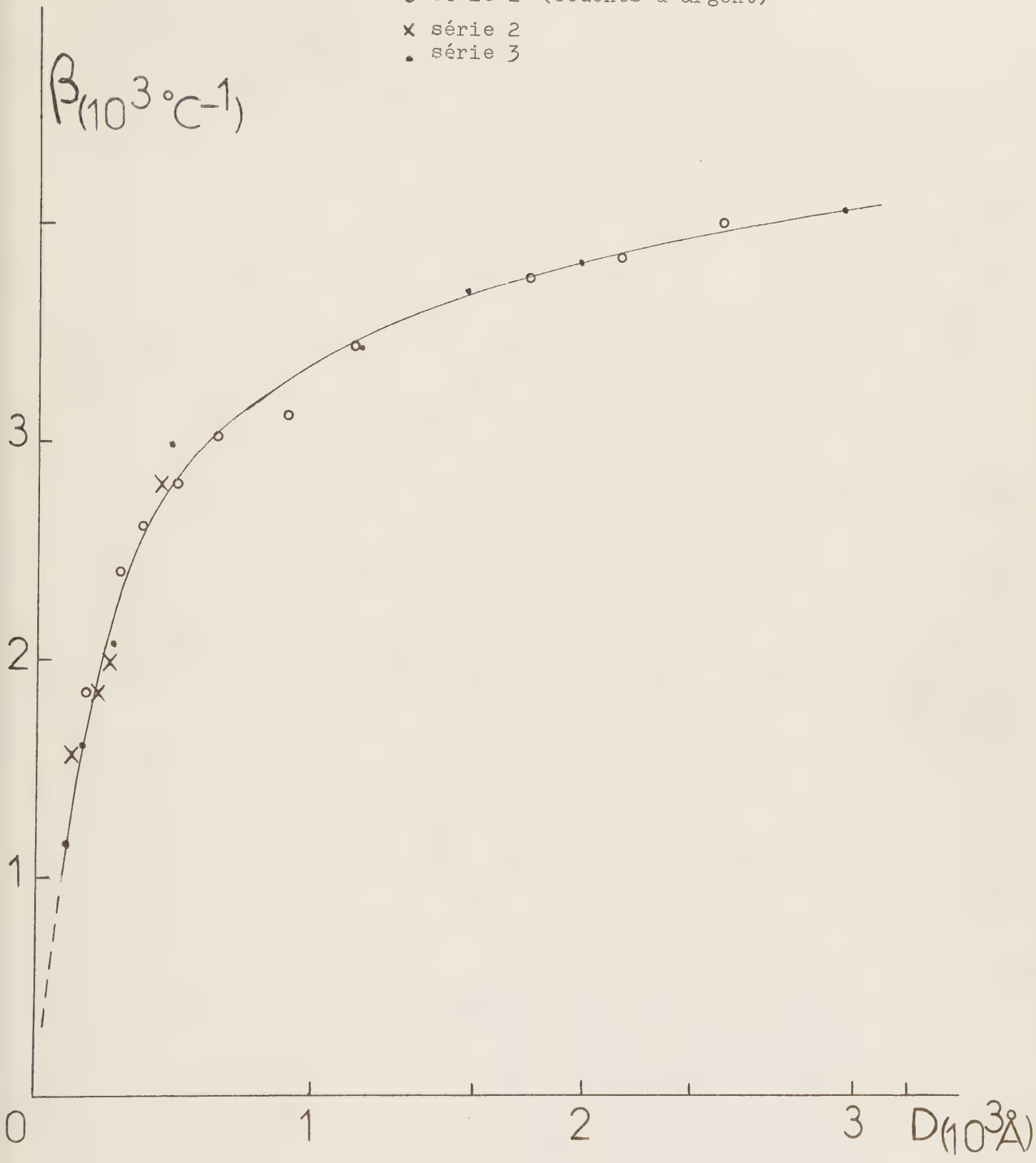
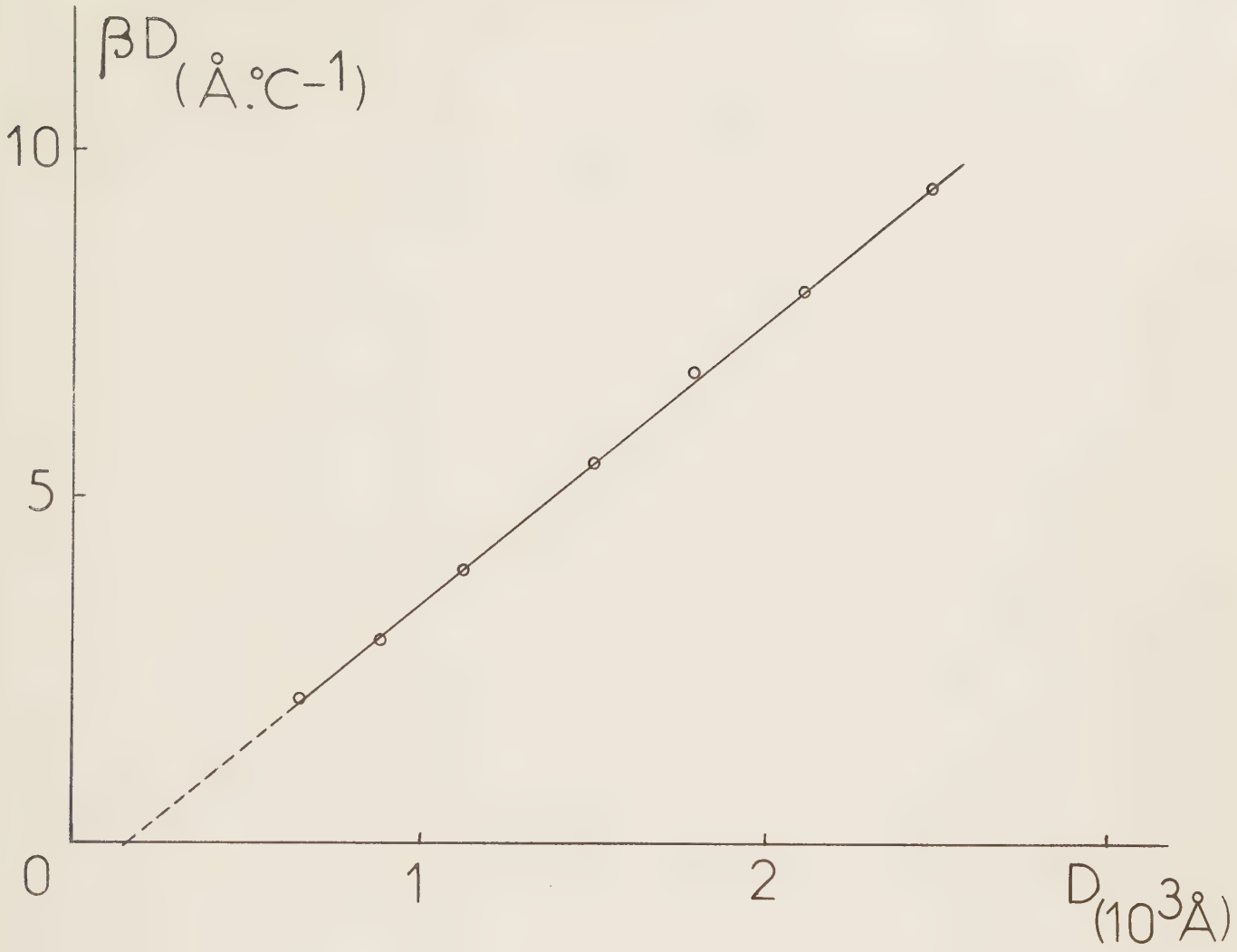


Figure 32 - Courbe représentative de $\beta = f(D)$

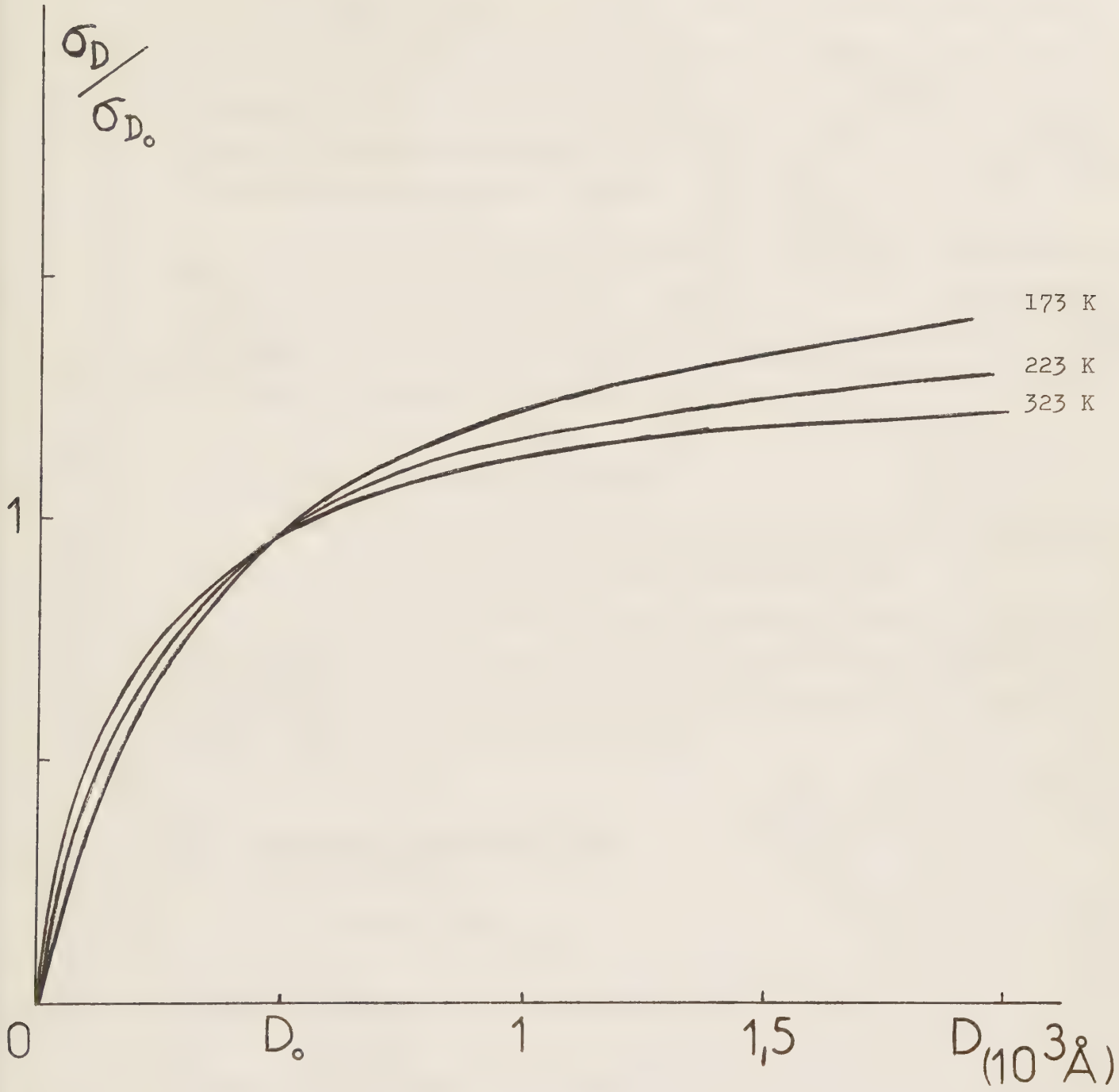




-figure 33- $\beta D = f(D)$ pour les couches d'argent

Figure 34 - $\sigma_D/\sigma_{D_c} = f(D)$ pour les couches d'argent

Figure 35 - $\sigma_D/\sigma_{D_o} = f(D)$ à différentes températures pour les couches d'argent



c) Expression de la conductibilité en fonction de l'épaisseur

Expérimentalement on ne peut accéder à la valeur exacte de la conductivité en raison de l'incertitude sur les dimensions de la couche (longueur et largeur). Il est par contre possible d'exprimer, à une température donnée, avec une grande précision le rapport de la conductibilité σ_D d'une couche d'épaisseur D à celle σ_{D_o} d'une couche D_o = 500 Å prise comme référence par la relation $\frac{\sigma_D}{\sigma_{Do}} = \frac{R_{D_o}}{R_D} \cdot \frac{D_o}{D}$

La courbe de la figure 29 représente les points expérimentaux σ_D/σ_{D_o} pour diverses évaporations à la température de 273 K. Cette courbe, ainsi que celles de la figure 30, représentant la même quantité en fonction de l'épaisseur à diverses températures, ont toutes une allure asymptotique ainsi que le prévoit la théorie de Fuchs.

2) Cas des couches d'argent

La même technique d'étude conduit à des résultats analogues dont les figures 31 à 35 donnent les courbes représentatives.

On constate que les courbes représentant la variation de R_θ/R_o en fonction de θ pour diverses épaisseurs sont linéaires et présentent une pente croissante. La courbe $\beta = f(D)$ est aussi croissante et présente une limite asymptotique $\beta_\infty = 3{,}93.10^{-3}\ °C^{-1}$.

III - PROPRIETES THERMOELECTRIQUES

1) Cas de l'or

a) f.e.m. $\mathcal{H}_{Au^*/Au\infty}$ en fonction de θ_c

La figure 36 donne le résultat de mesures obtenu sur la couche de 84 Å. On peut remarquer la linéarité de la courbe ce qui laisse supposer la validité de l'hypothèse de la non influence du balayage des phonons sur le pouvoir thermoélectrique dans la plage de température étudiée.

La figure 37 donne un ensemble de résultats correspondant à une série d'évaporations montrant que la pente de la courbe diminue quand D croît.

b) Variation du pouvoir thermoélectrique avec l'épaisseur

Le pouvoir thermoélectrique $\alpha_{Au^*/Au\infty}$ s'exprime, pour une couche d'épaisseur D, par la pente de la courbe $\mathcal{H}_{Au^*/Au\infty} = f(\theta_c)$ à une température θ_c donnée. Les courbes étant linéaires dans la plage de température (173 à 373 K) considérée, d'une part α est constant sur tout cet intervalle de température et d'autre part il en résulte une grande précision dans la détermination.

La figure 38 donne la variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de l'épaisseur pour différentes séries d'évaporation. On constate, d'une part une bonne reproductibilité des résultats, et d'autre part une décroissance régulière de $\alpha_{Au^*/Au\infty}$ pour D croissant de 100 à 1800 Å. Au delà de cette épaisseur les courbes de $\mathcal{H}_{Au^*/Au\infty}$ en fonction de la température sont sensiblement confondues avec l'axe des températures, ce qui traduit la disparition de l'effet d'épaisseur et montre la bonne qualité du circuit thermoélectrique.

2) Cas de l'argent

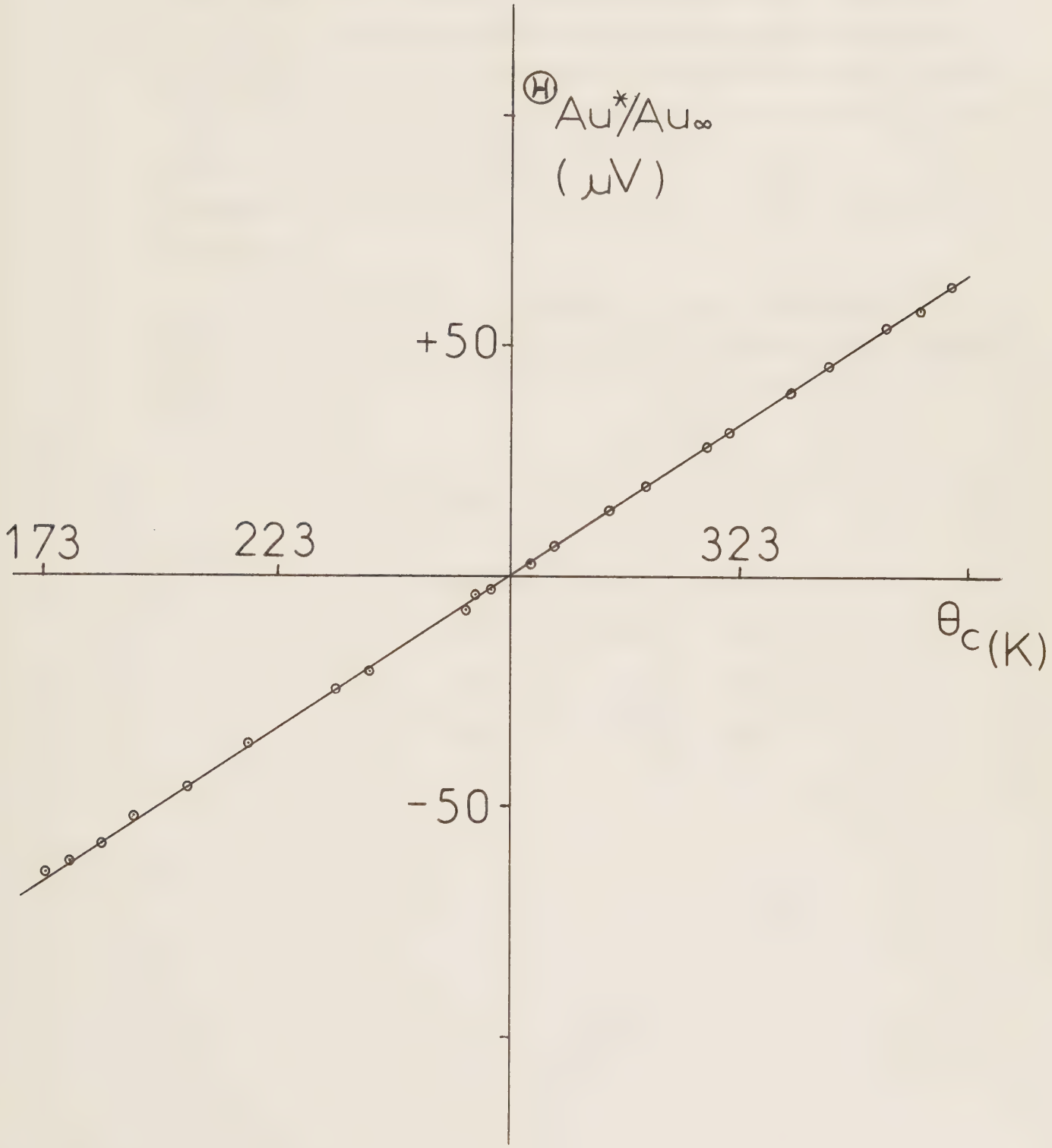
Les figures 39 - 41 traduisent les résultats des mesures de f.e.m. thermoélectriques et la détermination du pouvoir thermoélectrique relatif $\alpha_{Ag^*/Ag\infty}$. On constate que l'allure des diverses courbes est comparable à celle des courbes obtenues dans l'étude de l'or, mais il faut toutefois remarquer que le pouvoir thermoélectrique $\alpha_{Ag^*/Ag\infty}$ est notablement plus élevé dans le cas de l'argent et que l'effet d'épaisseur peut encore être mis en évidence sur une couche de 3000 Å d'épaisseur.

L'ensemble des résultats pour 2 séries de mesure sont consignés, à titre d'exemple dans les tableaux 1 et 2.

3) Remarque concernant la reproductibilité des résultats

On a indiqué précédemment l'importance des traitements thermiques sur les propriétés des couches minces et l'on a défini une procédure de traitement thermique permettant d'obtenir des couches "stabilisées en résistance". Il est à noter que le pouvoir thermoélectrique $\alpha_{M^*/M\infty}$ diminue du fait du recuit puisque les réarrangements cristallins qui se produisent alors entraînent une diminution des processus de diffusion parasite des électrons par les défauts de réseau.

-figure 36 - $\textcircled{H}_{Au^*/Au_\infty} = f(\theta_c)$ pour une couche d'or de 84Å
$\theta_F = 273K$



Il en résulte que la détermination du pouvoir thermoélectrique peut être une méthode très sensible pour déterminer l'efficacité d'un recuit. Nous indiquons ci-dessous dans le cas d'une couche d'argent de 1100 Å la variation simultanée de la résistance et du pouvoir thermoélectrique (à 273 K) après divers recuits de 12 heures à température croissante. On constate qu'entre les différentes phases de recuit, la résistivité de la couche varie assez peu alors que le pouvoir thermoélectrique diminue notablement. On remarque de plus qu'après le recuit à 383 K la résistivité ne varie plus notablement ce qui pourrait laisser supposer que le recuit est terminé alors que la diminution du pouvoir thermoélectrique montre que le recuit suivant a apporté une nouvelle amélioration.

Il résulte de cette constatation que la reproductibilité des résultats en ce qui concerne les mesures de thermoélectricité nécessite beaucoup de soin dans la phase de recuit pour la stabilisation de la couche.

θ_{recuit} °C	R_o	μV/°C
θ ambiante	1,62	0,65
60	1,60	0,525
110	1,57	0,495
145	1,57	0,45

-figure 37- courbes $\textcircled{H}Au^{*}/_{Au\infty} = f(\theta_c)$ pour une série de couches

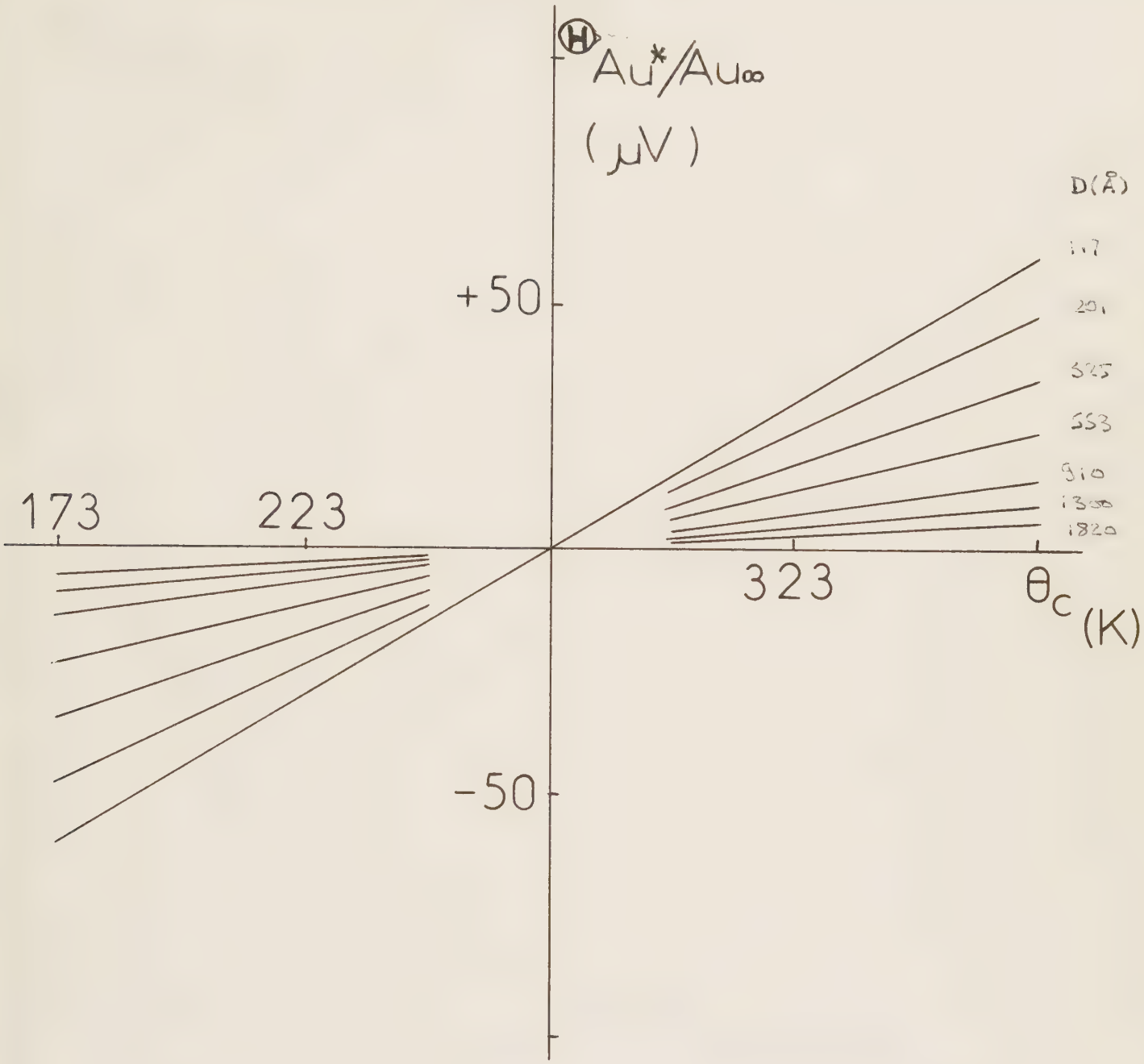


Figure 38 - Pouvoir thermoélectrique relatif
$\alpha_{Au^*/Au_\infty} = f(D)$

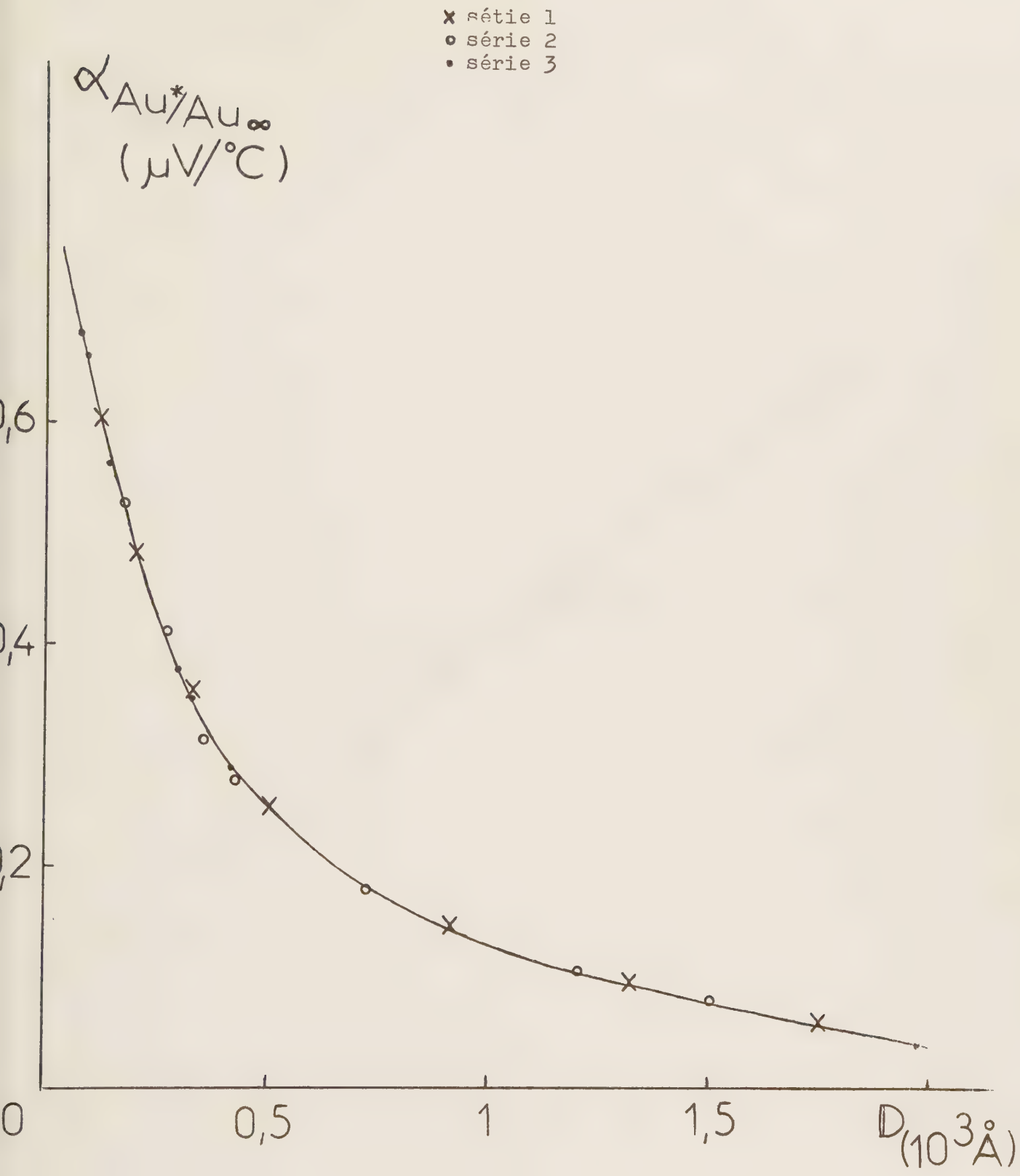
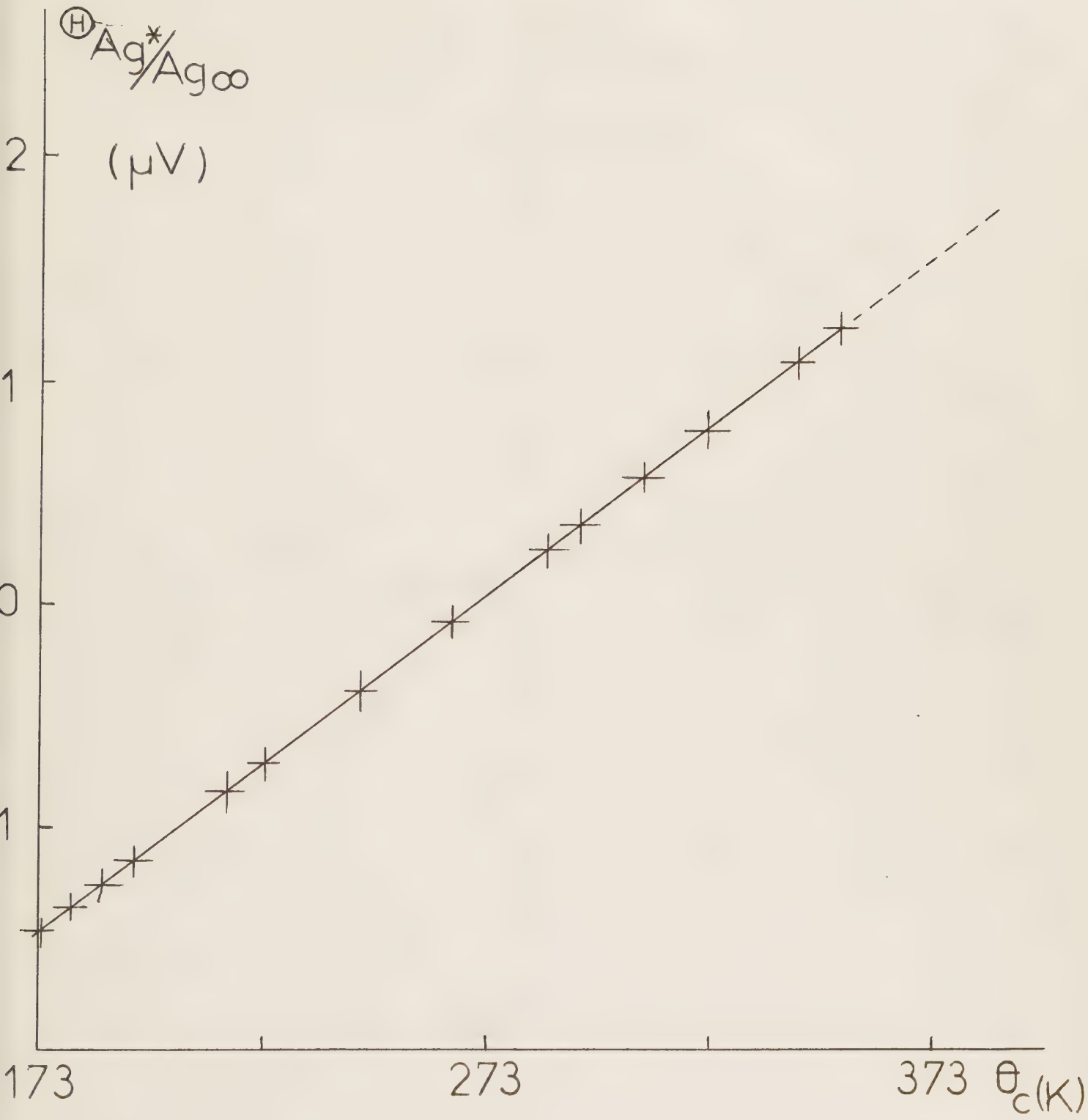


Figure 39 - f.e.m. $\textcircled{H}Ag^*/Ag_\infty = f(\theta_c)$ pour une couche de 272 Å
θ_F=273 K



$\textcircled{H}_{Ag^{*}/Ag_{\infty}} = f(\theta_c)$ pour diverses épaisseurs d'une même série d'évaporations

-figure 40-

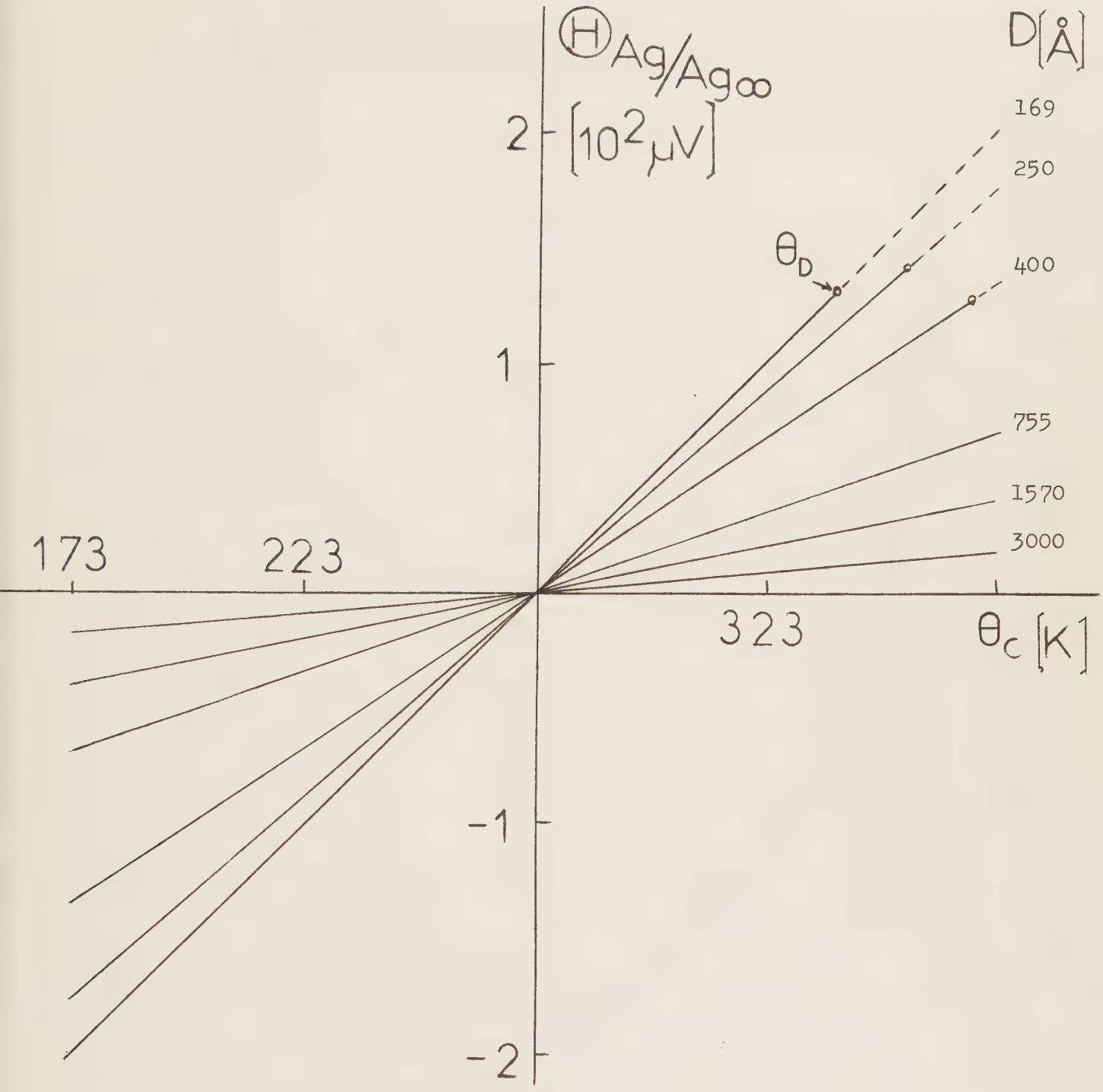


Figure 41 - Pouvoir thermoélectrique relatif
α_{Ag/Ag_∞} = f(D) à θ_c = 273 K

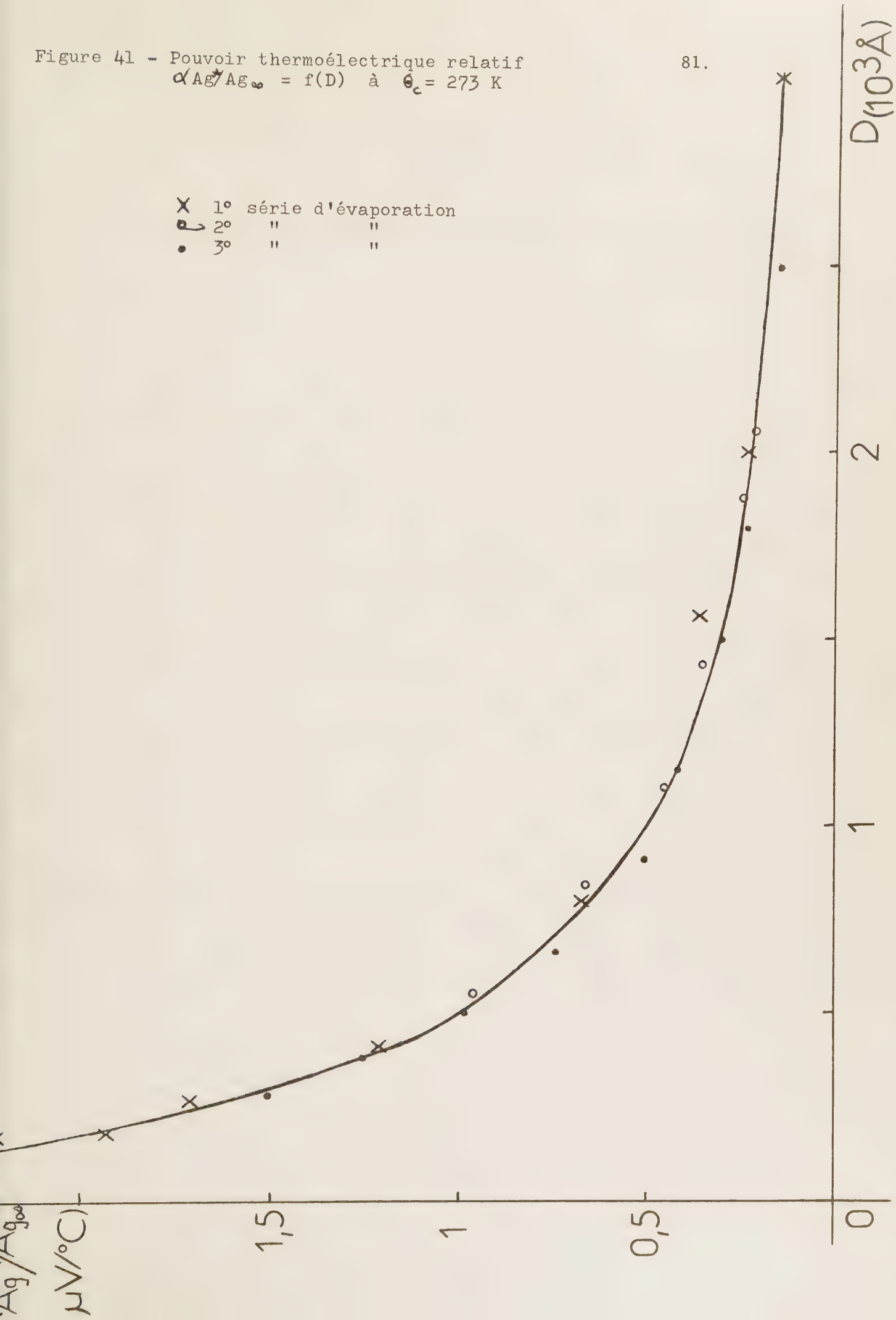


Tableau 1

Résultats d'une série d'évaporation de couches d'Au rapportés à 273 K

D°_{A}	117	201	325	553	910	1300	1820	2310
R'_{o} (Ω)	33	16	9,5	5,0	3,1	2,2	1,45	1,09
R_{o} (Ω)	28,6	15,17	8,63	4,88	2,78	1,92	1,32	1,02
β ($^{\circ}C^{-1} \times 10^{3}$)	2,49	2,66	2,86	3,08	3,24	3,28	3,32	3,38
βD ($^{\circ}C^{-1}$ Å)				1,67	2,95	4,27	6,04	7,98
$\sigma_{D}/\sigma_{D_{o}}$	0,76	0,865	0,95	1,01	1,06	1,1	1,12	1,14
$\frac{L}{\ell}\rho^{*}D$ arbitraire				1,46	2,3	3,25	4,35	5,33
$\Delta\alpha_{e}$ $\mu V/^{\circ}C$	0,60	0,48	0,35	0,245	0,145	0,09	$\simeq$ 0,06	$\simeq$ 0,01

$\beta_{\infty} = 3,45.10^{-3}$ $^{\circ}C^{-1}$

$\rho_{\infty} \simeq 2,18.$ $\mu\Omega$ cm

Tableau 2

Résultats d'une série d'évaporation à 273 K

Extrapolation pour le métal massif de même structure que la couche mince

$\rho_\infty (\mu\Omega\,cm) \simeq 1,6$

$\beta_\infty = 3,93 \cdot 10^{-3}\,°C^{-1}$

D_o Å	épaisseur	169	272	370	500	661	900	1142	1502	1802	2134	2502
R'_o	résistance en fin d'évaporation ramenée à 273 K	15,3	8,8	5,8	3,85	2,69	1,8	1,355	0,97	0,78	0,63	0,55
R_o	après recuit	15,00	8,40	5,60	3,72	2,55	1,78	1,33	0,96	0,77	0,615	0,52
β	coef. de température $\times 10^3$	1,84	2,40	2,61	2,80	3,02	3,14	3,45	3,65	3,76	3,85	4,04 ± 0,15
βD	$(\text{Å} \cdot °C^{-1})$				1,4	2	2,9	3,84	5,47	6,84	8,0	10,0
σ_D/σ_{D_o}		0,73	0,813	0,897	1	1,1	1,16	1,22	1,29	1,325	1,42	1,423
$\Delta\alpha_e$	$(\mu V/°C)$	1,75	1,49	1,25	0,99	0,73	0,49	0,42	0,30	0,23	0,155	0,15
$R D^2 = \frac{L}{\ell} \rho^* D$	unités arbitraires						1,44	0,735	2,16	2,52	2,80	3,25

CHAPITRE 4

CONSEQUENCES THEORIQUES

I - LIBRE PARCOURS MOYEN

1) Principe de la méthode

Si l'on admet qu'en raison de la technique de préparation des lames minces étudiées, les imperfections du réseau cristallin et les joints de grain ne jouent pas un rôle prépondérant dans l'augmentation de résistivité constatée par rapport au métal massif, et si d'autre part, on admet que les deux surfaces du film diffusent les électrons de conduction de façon semblable, la conductibilité d'une couche mince s'exprime en fonction de celle du métal massif par la relation due à Fuchs et Sondheimer.

Nous avons tracé les courbes, directement accessibles par l'expérience, représentant à une température Θ donnée la variation du rapport σ_D/σ_{D_o} en fonction de l'épaisseur D. On peut noter que ces courbes se déduisent des courbes $\sigma_D/\sigma_\infty = f(D)$ par multiplication par le facteur constant $\sigma_\infty/\sigma_{D_o}$.

Si le paramètre p est indépendant de l'épaisseur et si nos couches ont un comportement vérifiant la théorie de Fuchs, il est possible de faire coïncider notre courbe expérimentale $\sigma_D/\sigma_{D_o} = f(D)$ avec une courbe théorique ce qui permet de déterminer simultanément le libre parcours moyen des électrons de conduction dans le métal massif à la température considérée et la valeur du paramètre p, dans nos conditions expérimentales, à cette même température.

2) Mode opératoire

La loi de variation linéaire de $\beta D = f(D) = \beta_\infty \left(D - \frac{3}{8}\ell_\infty(1-p)\right)$ nous permet par extrapolation de la courbe représentative vers les faibles épaisseurs de déterminer la valeur du produit $\ell_\infty(1-p)$ avec malheureusement une incertitude notable.

Il suffit alors de donner à p une valeur arbitraire d'où l'on déduit la valeur de ℓ_∞ correspondante et de reporter sur notre courbe expérimentale les points calculés de la courbe théorique de Fuchs. On effectue cette opération pour diverses valeurs de ℓ_∞ et de p par approximations successives et l'on admet que les valeurs effectives sont celles pour lesquelles on observe la meilleure coïncidence entre la courbe expérimentale et les points théoriques.

3) Résultats obtenus dans le cas de l'argent

La figure 33 représente la courbe donnant à 273 K la fonction $\beta D = f(D)$ d'où l'on tire par extrapolation $\frac{3}{8}\ \ell_\infty\ (1-p)$ pour $\beta D = 0$ soit $\ell_\infty\ (1-p) = 480$ Å.

La figure 42 représente la courbe expérimentale $\sigma_D/\sigma_{D_o} = f(D)$ à 273 K sur laquelle on a placé les points théoriques correspondant à la fonction de Fuchs pour laquelle on a $\ell_\infty = 560$ Å et $p = 0,15$. Compte tenu de la précision de la détermination de la courbe expérimentale, on peut admettre $p = 0,15 \pm 0,03$ et $\ell_\infty = (560 \pm 10)$ Å.

La totalité des résultats obtenus par cette méthode sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3

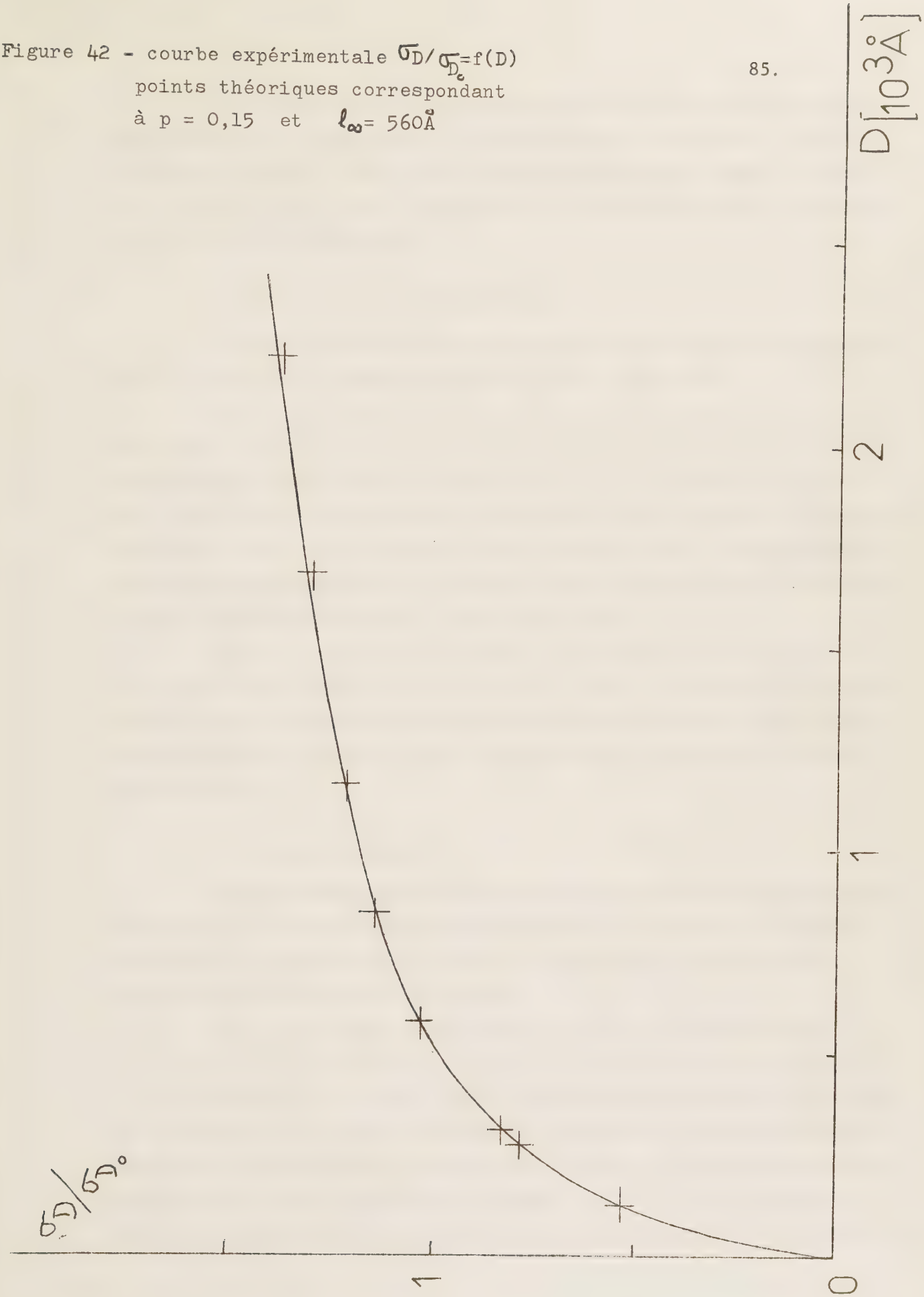
$\theta_{(K)}$	173	223	273	323
p	0,15	0,15	0,15	0,15
ℓ_∞ (Å)	880	680	560	460
$10^{-5}.\ \ell_\infty\ \theta$ (Å.°K)	1,52	1,52	1,53	1,49
$\rho_\infty.\ \ell_\infty$ ($10^{-5}\ \mu\Omega\ cm^2$)	0,77	0,80	0,83	0,82

4) Cas de l'or

La même technique de détermination conduit aux résultats consignés dans le tableau 4

$\theta_{(K)}$	173	223	273	323	373
p	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
ℓ_∞ (Å)	640	490	400	340	280
$10^{-5}.\ \ell_\infty\ \theta$ (Å. K)	1,10	1,09	1,09	1,10	1,05
$\rho_\infty.\ell_\infty$ ($10^{-5}\ \mu\Omega\ cm^2$)	0,850	0,858	0,872	0,885	0,850

Figure 42 - courbe expérimentale $\sigma_D/\sigma_{D_o} = f(D)$
points théoriques correspondant
à p = 0,15 et ℓ_∞ = 560Å



On a représenté sur la figure 43 la courbe de variation du lpm en fonction de la température. On constate dans les deux cas, ainsi que le montre le produit $\ell_\infty \Theta$, que ℓ_∞ varie sensiblement comme $1/\Theta$ tandis que le produit $\varrho_\infty \ell_\infty$ est constant ce qui est en accord avec la théorie classique de la conductivité.

5) Précision des déterminations

Il est à noter que l'incertitude à la fois sur la détermination de ℓ_∞ et celle de p augmente pour les basses températures.

Nous avons admis que p est une constante (indépendante de D et de Θ) mais compte tenu du fait que la précision sur la détermination expérimentale diminue avec la température, il est possible d'admettre soit que p varie avec Θ,soit que p varie avec D avec cependant une marge de variation faible. Ainsi dans le cas de l'argent à 173 K, la coïncidence entre courbe expérimentale et courbe théorique reste dans les limites de l'erreur expérimentale pour p = 0 et $\ell_\infty = 820$ Å.

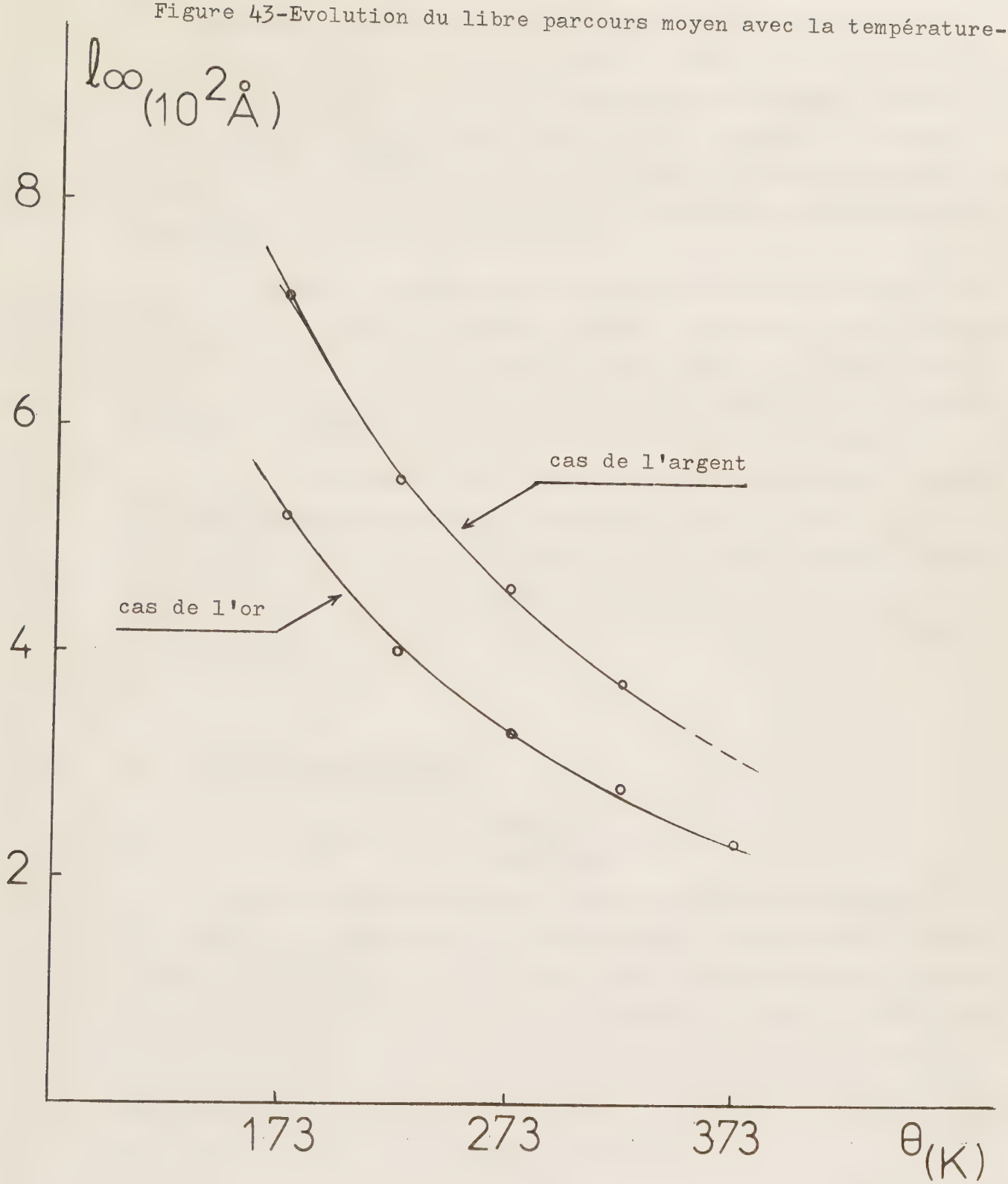
Dans le cas de l'or à 173 K on peut admettre p = 0,61 et $\ell_\infty = 640$ Å aussi bien que p = 0,59 et $\ell_\infty = 700$ Å. Cette seconde détermination bien que correspondant à une moins bonne coïncidence entre courbe expérimentale et théorique reste cependant dans le domaine de l'erreur expérimentale.

6) Autres remarques

On peut remarquer que nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus pour les mêmes matériaux par Reynolds et Stilwell (86) Nagpal et Duggal (71) Nguyen Van (3) (16) (75) et Esterman (28) dans des conditions expérimentales différentes.

Nous avons admis que les deux surfaces du film diffusaient les électrons de façon semblable, il aurait pu être intéressant de chercher si cette hypothèse est valable. Nous n'avons malheureusement aucun moyen de la vérifier, nous avons cependant pu utiliser les courbes théoriques de Lucas à la détermination simultanée de p_1 et p_2. La principale conclusion de cette étude effectuée sur l'argent à 273 K est qu'il existe une infinité de couples de valeurs de p_1 et p_2 correspondant à une valeur de ℓ_∞.

Figure 43-Evolution du libre parcours moyen avec la température-



Ces couples de valeurs de p_1 et p_2 se situent entre deux couples limites $p_1 = 0$ $p_2 = 0,32$ et $p_1 = p_2 = 0,15$ pour $\ell_\infty = 560$ Å. On voit donc qu'en ce qui concerne le lpm la théorie de Lucas conduit aux mêmes résultats que la théorie de Fuchs puisqu'à chaque valeur du paramètre p de Fuchs correspond dans l'hypothèse de Lucas une infinité de couple de valeurs des paramètres p_1 et p_2 auxquelles correspond dans les deux théories la même courbe représentative $\sigma_D/\sigma_\infty = f(D/\ell_\infty)$

La bonne coïncidence entre nos résultats expérimentaux et ceux déduits de la théorie de Fuchs nous conduit à admettre que notre hypothèse de départ est valable à savoir que les divers défauts de réseau n'interviennent pas dans l'augmentation de résistivité laquelle est due au seul mécanisme de dispersion des électrons par les surfaces du film.

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus dans les mêmes conditions expérimentales sur le cuivre montre que le produit $\rho_\infty \ell_\infty$ a même valeur dans le cas de l'argent ($0,83\ 10^5\ \mu\Omega\,cm^2$) que dans celui du cuivre ($0,83\ 10^5\ \mu\Omega\,cm^2$) alors que l'écart est de 6 % pour l'or ($0,87\ 10^5\ \mu\Omega\,cm^2$) ce qui correspond sensiblement aux résultats obtenus par Chambers (18).

II - POUVOIR THERMOELECTRIQUE

1) Détermination de $\left(\frac{\partial \log \ell_\infty}{\partial \log W}\right)_{W_F}$ à 273 K.

Dans le premier chapitre, on a pu exprimer théoriquement $\Delta\alpha_e$ en fonction de la résistivité et faire apparaître dans certaines relations, la quantité $\left(\frac{\partial \log \ell_\infty}{\partial \log W}\right)_{W_F} = n$ qui représente la dépendance avec l'énergie du lpm des électrons de conduction au voisinage du niveau de Fermi. Nous avons cherché à déterminer ce coefficient n en combinant les résultats de nos mesures de résistance, de coefficient de température, et de pouvoir thermoélectrique en fonction de l'épaisseur. Le tableau 5 donne l'ensemble des résultats pour l'or, le tableau 6 pour l'argent.

Tableau 5

Détermination de $\left(\frac{\partial \text{Log}\, \ell_\infty}{\partial \text{Log}\, W}\right)_{W_F} = X$ à partir de l'expression

$$\Delta\alpha_e = -\frac{\pi^2 k^2 \theta}{3e W_F}\left(\frac{\partial \text{Log}\, \ell_\infty}{\partial \text{Log}\, W}\right)_{W_F} \cdot X_1$$

Dans le cas de l'or

$D_{(Å)}$	$\Delta\alpha_{e\,(\mu V/°C)}$	$X_1 = 1 - \frac{\beta^*}{\beta_\infty}$	$X_1 = 1 - \frac{\ell_\infty}{\ell^*}$	$X_1 = \frac{3}{8}\frac{\ell_\infty(1-p)}{D}$	$X_1 = \frac{d\frac{\partial \sigma_p}{\partial \sigma_\infty}}{dD} \cdot \frac{D}{\frac{\partial \sigma_p}{\partial \sigma_\infty}}$
		X	X	X	X
100	0,61	1,74			1,74
200	0,48	1,72			1,8
300	0,375	1,76	1,81	1,73	1,8
400	0,305	1,74	1,8	1,68	1,71
500	0,255	1,75	1,8	1,76	1,82
600	0,215	1,74	1,78	1,78	1,7
700	0,185	1,76	1,78	1,79	
800	0,16	1,74	1,76	1,77	
900	0,145	1,79	1,79	1,80	
1000	0,127	1,75	1,78	1,72	

$$X_{moy} \simeq 1{,}76$$

Tableau 6

Détermination de $\left(\frac{\partial \text{Log } \ell_\infty}{\partial \text{Log } W}\right)_{W_F} = X$

à partir de

Dans le cas de l'argent

		$X_1 = 1 - \frac{\beta^*}{\beta_\infty}$	$X_1 = \frac{3}{8}\frac{\ell_\infty(1-p)}{D}$	$X_1 = \frac{d\frac{\sigma_D}{\sigma_{Dc}}}{dD}\frac{D}{\sigma_D/\sigma_{Dc}}$
D (Å)	$\Delta\alpha_e$ ($\mu V/°C$)	X	X	X
200	1,9	2,71		2,8
300	1,48	2,66		2,71
400	1,2	2,68		2,48
500	1,0	2,66		2,59
600	0,86	2,68	2,36	2,7
700	0,75	2,64	2,4	2,58
800	0,65	2,66	2,38	2,45
900	0,58	2,66	2,4	2,57
1000	0,52	2,60	2,38	
1100	0,48	2,32	2,42	
1200	0,43	2,54	2,37	

On en déduit $X_{moyen} \simeq 2,6$ à 10 % près

Nota - Les calculs sont donnés pour $\theta = 273$ K, ils ne sont pas donnés pour une température différente puisque $\Delta\alpha_e$ est indépendant de θ et que l'on a montré que $\ell_\infty \theta$ est sensiblement constant. Il en résulte que

$\left(\frac{\partial \text{Log } \ell_\infty}{\partial \text{Log } W}\right)_{W_F}$ est indépendant de la température.

Chaque détermination a été effectuée sur la plage d'épaisseur pour laquelle la formule considérée présentait la plus grande validité et permettait une précision acceptable. Ainsi la détermination utilisant l'expression du rapport des conductivités n'a pu être effectuée au delà de 900 Å en raison de la très grande imprécision sur la détermination de la pente de la courbe $\sigma_D/\sigma_{D_\infty} = f(D)$.

L'ensemble des déterminations conduit ainsi à n = 1,76 pour l'or et n = 2,6 pour l'argent pour l'ensemble des températures étudiées. On remarque que l'exposant n de la loi de Wilson $\ell_\infty = K.W_F^n$ est supérieur à 2 pour l'argent tandis qu'il est notablement inférieur pour l'or ce qui traduit un écart sensible à la théorie de Bloch et laisse présager que le mécanisme de conduction de ces matériaux s'écarte plus du mécanisme décrit par la théorie de l'électron libre que dans le cas du cuivre (pour lequel il a été trouvé n = 2,13). (33)

2) Détermination de $\left(\frac{\partial \log A}{\partial \log W}\right)_{W=W_F}$

On sait que le pouvoir thermoélectrique absolu d'un métal monovalent est donné par la relation :

$$\alpha_{e\infty} = \frac{\pi^2 k_B^2 \theta}{3e\, W_F} \left[\frac{\partial \log \ell_\infty}{\partial \log W} + \frac{\partial \log A}{\partial \log W} \right]_{W_F}$$

Il en résulte que l'on peut à partir de l'étude précédente et des résultats des mesures de $\alpha_{e\infty}$ effectuées pour les métaux nobles par Mac Donald et Pearson déduire la relation entre l'aire libre A de la surface de Fermi et l'énergie.

Pour l'or $\alpha_{e\infty} = 1{,}75\ \mu V/K$ à 273 K soit $\left[\frac{\partial \log A}{\partial \log W}\right]_{W_F} \simeq -3{,}2$

Pour l'argent $\alpha_{e\infty} = 1{,}35\ \mu V/K$ à 273 K soit $\left[\frac{\partial \log A}{\partial \log W}\right]_{W_F} \simeq -3{,}75$

Pour le cuivre, il avait été trouvé : $\left[\frac{\partial \log A}{\partial \log W}\right]_{W_F} \simeq -3{,}53$

3) Conséquences théoriques concernant la surface de Fermi

La surface de Fermi (32) de l'or et de l'argent, de même que celle du cuivre touche 8 des 14 plans limitant la première zone de Brillouin. Il en résulte que toute augmentation de l'énergie se traduit par une diminution de l'aire libre de cette surface, ce que traduisent parfaitement nos résultats. Ces résultats ne sont pas en contradiction avec les mesures sur les surfaces de Fermi des métaux nobles effectuées par divers auteurs et en particulier par Morse (68) (69), Bohm et Easterling (11) ainsi que Pippard (81) (82) et Shoenberg (94) (95) qui ont pu montrer en particulier l'importance relative de la zone de contact de la surface de Fermi avec la zone de Brillouin. La figure 44 représente l'allure générale de ces surfaces (section dans un plan 100) tandis que la figure 45 présente sur le même diagramme la section de la surface de Fermi des métaux nobles au voisinage de la limite de la zone de Brillouin, telle qu'elle peut être déduite des résultats des auteurs cités. Les dimensions sont exprimées par rapport au rayon de la sphère de Fermi ce qui permet la comparaison.

L'étude de la figure 45 permet de comprendre aisément pourquoi $\left(\frac{\partial \log A}{\partial \log W}\right)_{W_F}$ est plus négatif dans le cas du cuivre que dans le cas de l'or. En effet l'aire libre de la surface de Fermi de l'or au voisinage de la zone de Brillouin est entièrement comprise dans celle du cuivre, il en résulte évidemment $\left(\frac{\partial \log A}{\partial \log W}\right)_{Au} > \left(\frac{\partial \log A}{\partial \log W}\right)_{Cu}$. En ce qui concerne l'argent pour lequel la zone de contact avec la limite de la zone de Brillouin est minimale, l'interprétation est plus délicate. Il semble qu'il faille dans ce cas considérer la forme du "col" : alors que dans le cas du cuivre ou de l'or ce col a sensiblement la forme d'un cylindre, dans le cas de l'argent il se rapproche plutôt d'un tronc de cone très évasé, il en résulte qu'à augmentation comparable d'énergie correspondra une diminution plus importante de la surface libre dans ce dernier cas.

Il est à noter que la cohérence de nos résultats tient essentiellement au contrôle des conditions expérimentales. Il a été montré en effet que des couches minces obtenues par laminage à froid et/ou non recuites peuvent présenter des propriétés thermoélectriques très différentes de celles que nous avons mesurées sur des couches obtenues, recuites et étudiées en ultra-vide. Il faut ainsi signaler que Huebener (50) (51) a

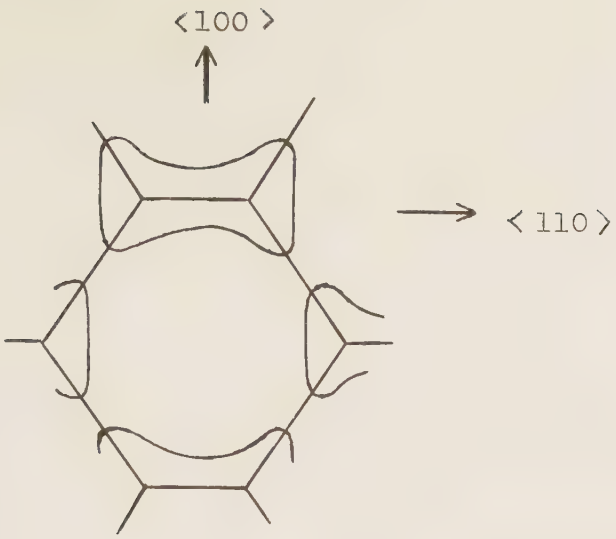
mesuré sur des feuilles d'or laminées à froid et étudiées entre 77 et 273 K des pouvoirs thermoélectriques notablement différents des nôtres, dont il déduit la dépendance avec l'énergie du libre parcours moyen des électrons et de l'aire libre de la surface de Fermi :

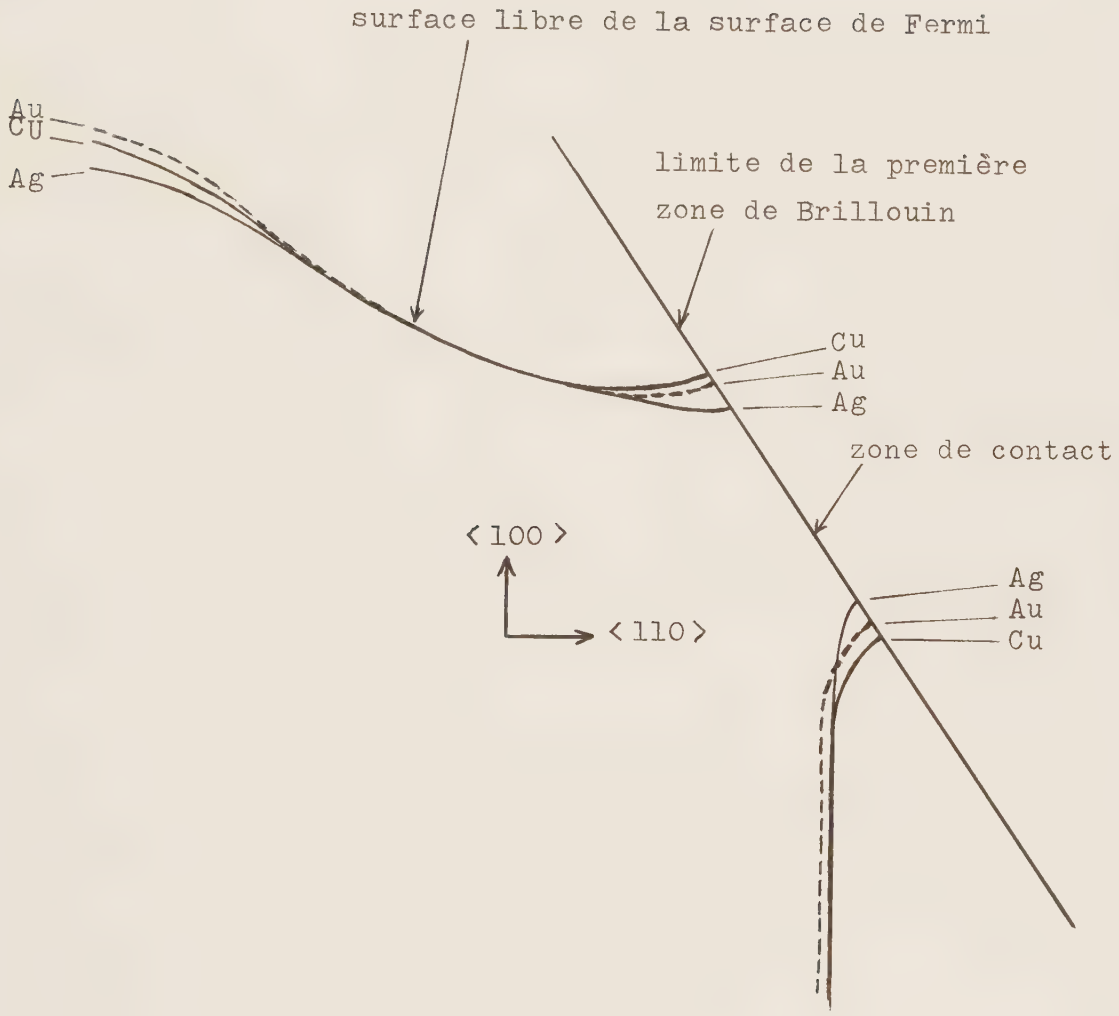
$$\left(\frac{\partial \text{Log}\, \ell_\infty}{\partial \text{Log}\, W}\right)_{W_F} = -0{,}53 \qquad \left(\frac{\partial \text{Log}\, A}{\partial \text{Log}\, W}\right)_{W_F} = -1{,}07$$

Ces résultats ne peuvent simplement s'expliquer par des considérations sur la déformation de la surface de Fermi. Il semble vraisemblable de considérer qu'un matériau laminé présente une structure fortement perturbée par rapport au fil recuit d'origine ce qui doit apporter une contribution non négligeable à la dispersion des électrons. Nous remarquons aussi que dans cette étude les épaisseurs des feuilles d'or étaient relativement importantes (plusieurs microns) et que nous n'avons pu, avec notre appareillage, mettre en évidence un effet d'épaisseur au delà de 1800 Å, dans ces conditions les f.e.m. mesurées par Huebener devaient être très faibles et l'importance des perturbations liées à l'état structural prépondérante. Cette hypothèse est d'ailleurs corroborée par les résultats récents de Worobey et al. (101) et surtout de Léonard (56) qui a étudié des couches ayant subi divers traitements thermiques et pu obtenir une inversion du signe de la f.e.m. mesurée en procédant à un recuit à une température de 480°C coalescent la couche mince.

Par contre il est intéressant de noter la bonne concordance entre nos résultats et ceux obtenus par Angus et Dalgliesh (4) sur des couches recuites à moins de 200°C, préparées en vide classique et étudiées au voisinage de 273 K. Ils ont ainsi calculé pour le cuivre, l'or et l'argent respectivement :

	Cu	Ag	Au
$\left(\frac{\partial \text{Log}\, \ell_\infty}{\partial \text{Log}\, W}\right)_{W_F}$	2,3	2,7	0,9
$\left(\frac{\partial \text{Log}\, A}{\partial \text{Log}\, W}\right)_{W_F}$	-3,7	-3,1	-2,2


<100>
<110>


surface libre de la surface de Fermi
Au
Cu
Ag
limite de la première
zone de Brillouin
Cu
Au
Ag
zone de contact
<100>
<110>
Ag
Au
Cu

-figure 44-45-

CONCLUSION

CONCLUSION

Les résultats obtenus avec nos conditions expérimentales nous ont permis d'établir les faits suivants :

- En premier lieu, le comportement ohmique de l'or et de l'argent à l'état de couche mince peut être représenté avec une bonne approximation par la théorie de Fuchs-Sondheimer ce qui permet de déterminer pour le métal massif le lpm des électrons de conduction situés au voisinage de la surface de Fermi. On constate que conformément à la théorie classique de la conductibilité des métaux, le lpm varie en raison inverse de la température absolue.

- En second lieu, on peut montrer à partir des expressions du pouvoir thermoélectrique relatif $\alpha_{M^*/M\infty}$ du métal mince par rapport au métal massif que le terme $\left(\frac{\partial \text{Log}\, \ell_\infty}{\partial \text{Log}\, W}\right)_{W_F}$ est pratiquement constant et indépendant de l'épaisseur (loi de Wilson) et voisin de 2.

On en déduit que les expressions théoriques de $\Delta\alpha_e$ représentent effectivement, dans nos conditions expérimentales, le comportement thermoélectrique du métal mince par rapport au métal massif ce qui implique que dans le domaine de température étudié la f.e.m. mesurée résulte essentiellement du phénomène de diffusion des électrons. On vérifie ainsi la validité de notre hypothèse initiale.

La conséquence de ce premier résultat est la détermination de la valeur fortement négative de $\left(\frac{\partial \text{Log}\, A}{\partial \text{Log}\, W}\right)_{W_F}$ pour les métaux nobles étudiés, traduisant le fait que, dans ces matériaux, la surface de Fermi est en contact avec huit des quatorze plans de la première zone de Brillouin.

La comparaison entre les valeurs calculées dans des conditions semblables pour les 3 métaux nobles

	Cu	Ag	Au
$\left(\frac{\partial \text{Log}\, \ell_\infty}{\partial \text{Log}\, W}\right)_{W_F}$	2,13	2,6	1,76
$\left(\frac{\partial \text{Log}\, A}{\partial \text{Log}\, W}\right)_{W_F}$	-3,53	-3,75	-3,2

permet de montrer, en accord avec les résultats des études systématiques sur la surface de Fermi de ces métaux que, d'une part, dans les trois cas, la partie de cette surface en contact avec la limite de la zone de Brillouin est importante, et d'autre part, que le cuivre constitue un matériau intermédiaire entre l'or et l'argent ce qui est en parfait accord avec les résultats bien connus concernant la résistivité des métaux nobles à l'état massif par exemple.

D'autre part, il faut noter que toutes les études des propriétés thermoélectriques de couches minces effectuées dans un domaine de température où joue seul le phénomène de diffusion des électrons ont permis de mettre en évidence une augmentation algébrique du pouvoir thermoélectrique de la couche mince par rapport au métal massif. La bonne concordance entre tous ces résultats, tant ceux obtenus dans notre laboratoire sur les métaux nobles que ceux obtenus par ailleurs sur les alcalins (72) (74), les alliages (87) ou certains métaux de transition (93), nous permet de considérer la validité de notre explication tant du rôle de la géométrie de la surface de Fermi dans les valeurs positives ou négatives du pouvoir thermoélectrique absolu de ces métaux ou alliages, que du rôle d'un freinage sélectif de la diffusion des porteurs du fait d'une faible épaisseur sur l'augmentation algébrique du pouvoir thermoélectrique de la couche mince.

Il faut toutefois noter que ces résultats n'ont été obtenus qu'au prix d'une étude préliminaire importante ayant mis en évidence la nécessité d'utiliser un dispositif de préparation et d'étude des couches minces très élaboré réalisant des conditions expérimentales connues et reproductibles.

En particulier, il faut insister sur la qualité de l'environnement lors dela préparation des couches (ultra-vide non pollué par l'évaporateur), la sûreté des déterminations d'épaisseur équivalente des couches in situ et en continuité, le parfait contrôle des processus de traitement thermique et l'asservissement de la plupart des mesures.

ANNEXE 1

DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION DE TEMPERATURE SUR LA SURFACE LIBRE DE LA LAME DE QUARTZ (30) (61) (57)

Le problème posé consistait en l'analyse de la répartition de température sur la surface libre de la lame de quartz dont l'autre face est en contact avec deux récipients thermostatiques (donc en regard de surfaces isothermes A et B) afin de déterminer les zones équithermes et de définir la disposition expérimentale retenue pour l'étude in situ du pouvoir thermoélectrique des couches d'or.

L'analogie potentiel électrique-température est classique. En effet, l'équation générale du transfert de chaleur par conduction solide s'écrit : (104)

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_x \frac{\partial \theta}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda_y \frac{\partial \theta}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_z \frac{\partial \theta}{\partial z}\right) = C\rho \frac{\partial \theta}{\partial t} - \rho$$

soit en régime permanent

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0$$

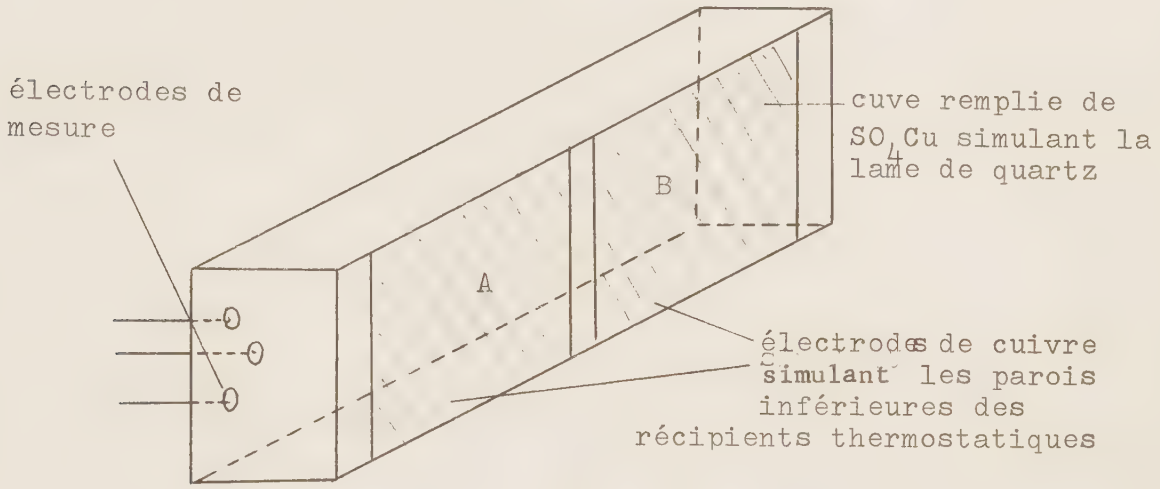
Or en supposant un milieu conducteur isotrope au point de vue électrique et tel que sa conductivité soit constante, quel que soit le point considéré, la distribution de potentiel obéit en régime permanent à la loi de Laplace, se traduisant par l'équation $\Delta V = 0$.

En identifiant θ à V, il est alors possible d'envisager une analogie, à un facteur près, entre la distribution de température et le potentiel, dans un milieu donné, isotrope thermiquement.

L'analogie électrique a été envisagée en considérant le milieu constitué par un conducteur électrique massif (électrolyte) ce qui constitue une représentation continue dans laquelle les conditions aux limites peuvent être posées de manière assez conforme à la réalité.

Le modèle analogique figuré est constitué par une cuve en plexiglas remplie d'électrolyte, réalisée à l'échelle dix. Les surfaces A et B sont constituées par deux électrodes métalliques, entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel arbitraire, alternative de basse

fréquence pour éviter la polarisation. Nous relevons les potentiels en des points situés sur la face opposée par une méthode d'opposition. Les électrodes de mesure sont fixées à demeure dans la paroi de la cuve.



-figure 46 -

Pour tenir compte du fait que les échanges thermiques entre la lame et l'extérieur se font uniquement par rayonnement, on a introduit en série avec les électrodes de mesure des résistances dont les valeurs ont été déterminées par le calcul en tenant compte des facteurs d'émission des divers matériaux intervenant (quartz, nickel, or) dans les échanges et bien sûr de la réalisation expérimentale (électrolyte de la cuve, dimensions des électrodes...).

Les résultats de cette étude sont consignés sur la figure 11 qui représente les courbes équipotentielles relevées (et donc les isothermes à la surface libre de la lame de quartz).

Il faut noter aussi que cette étude a permis de déterminer la résistance thermique de la lame de quartz s'opposant au transfert de chaleur et de montrer que le flux thermique s'écoulant dans les fils de liaison avec l'extérieur est négligeable par rapport à celui atteignant la zone de la couche mince considérée pour l'étude du pouvoir thermo-électrique.

ANNEXE 2

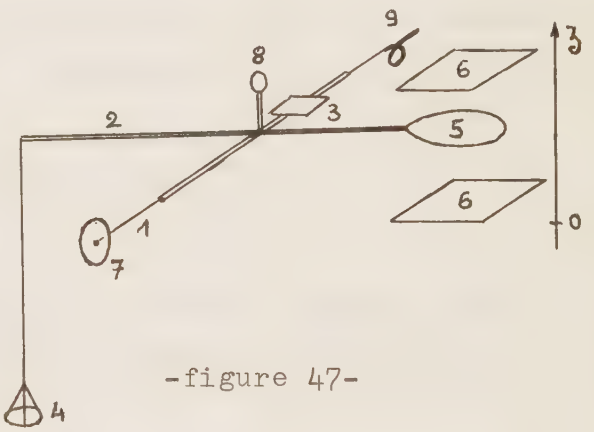
MICROBALANCE ELECTROSTATIQUE ASSERVIE (36) (45)

La nécessité de déterminer par continuité l'épaisseur de couches minces déposées en ultra-vide nous a conduit à envisager la réalisation d'une microbalance de torsion à compensation électrostatique. Ce mode de compensation met en jeu des forces très faibles ce qui impose des limites à la charge mais permet un asservissement à stabilité de zéro et se prête bien au fonctionnement sous vide.

1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

a) Le schéma de principe de la microbalance est représenté sur la figure 47

1. fil de torsion en tungstène (W)
2. fléau en quartz
3. miroir de mise en position
4. nacelle de réception de l'évaporant
5. plaque de Pt portée au potentiel V variable
6. armatures de Pt portées aux potentiels constants V_1 et V_2
7. dispositif d'équilibrage
8. lame de Pt permettant l'amortissement magnétique et le réglage du centre de gravité
9. ressort de tension



-figure 47-

La microbalance est utilisée en appareil de zéro. La position horizontale du fléau est prise comme position de référence. En l'absence de charge sur la nacelle, le torseur des forces de poids du système et du couple de torsion du tungstène est équivalent à zéro pour la position horizontale d'équilibre.

La plaque médiane doit être portée à un potentiel égal à celui qu'elle prendrait par influence si elle était isolée. Ce potentiel est $V_o = (V_1 + V_2)/2$ dans le cas où elle se trouve à égale distance des armatures (ce que nous considérerons toujours implicitement dans la suite).

Lorsqu'une masse m est déposée sur la nacelle, l'équilibre est maintenu par l'action compensatrice de la résultante des forces électrostatiques s'exerçant sur la plaque 5 en la portant à un potentiel judicieux V. Nous avons la relation $mgl_1 + Fzl_2 = 0$, où l_1 et l_2 sont les bras du fléau. Nous pouvons exprimer Fz (Fz : résultante des forces électrostatiques s'exerçant sur la plaque 5) en fonction de la position de la plaque 5 et de son potentiel V. Si nous appelons e la distance entre les armatures et z celle entre l'armature inférieure et la plaque 5 et si nous supposons que cette plaque s'est très légèrement déplacée par rapport à sa position de référence (l'angle que fait le fléau avec l'horizontale étant supposé très petit, on peut admettre que le déplacement de la plaque médiane est une translation), nous avons :

$V = V_o + \Delta V \qquad z = dz + e/2$ et alors

$$F_z = 4\varepsilon_o S\left[\left(\frac{(V_1 - V_2)^2}{e^3} + 4\frac{\Delta V^2}{e^3}\right)dz + \frac{(V_1 - V_2)\,\Delta V}{e^2}\right]$$

On peut alors montrer qu'en méthode de zéro, la variation de potentiel réalisant la compensation s'exprime par :

$$\Delta V_o = -\frac{mgl_1}{l_2} \cdot \frac{e^2}{4\varepsilon_o S(V_1 - V_2)}$$

b) Expression de la sensibilité

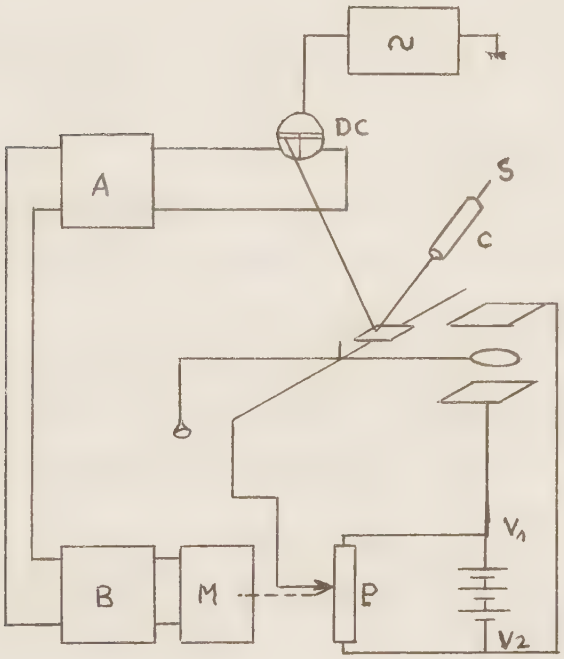
Pour une charge m donnée, la sensibilité s'exprime comme le rapport de l'angle de rotation du fléau à la masse de la surcharge déposée

$$\sigma = d\theta/dm$$

$$\sigma = \frac{gl_1}{k - Mgb - \frac{4\varepsilon_o S}{e^3}\left[(V_1 - V_2)^2 + 4\Delta V^2\right]l_2^2 - g\left[m\left(z_1 + \frac{l_1 z_2}{l_2}\right) + m'z_1\right]}$$

2. DESCRIPTION DU SERVOMECANISME

La figure 48 donne le schéma du dispositif constituant le servomécanisme destiné à commander la compensation.



S. source lumineuse
C. collimateur
DC. double cellule photorésistante
A. pont de détection
B. amplificateur de tension et de puissance
M. moteur à courant induit variable et à excitation constante
P. potentiomètre

La position horizontale est prise comme position de référence. Un système optique donne d'une fente (f) éclairée par une source s une image se formant sur la double cellule.

Lorsque le fléau est horizontal, les deux cellules sont également éclairées, aucune tension n'apparaît à la sortie du pont de détection.

Lorsque le fléau dévie, par suite d'un dépôt sur la nacelle, les deux cellules sont inégalement éclairées, leurs résistances sont différentes et une différence de potentiel apparaît à la sortie du pont. Elle est amplifiée et démodulée puis la tension résultante est appliquée aux bornes de l'induit du servomoteur. L'induit au cours de sa rotation entraîne le curseur d'un potentiomètre P. La tension fournie par le curseur du potentiomètre est communiquée à la plaque médiane de la microbalance et la force électrostatique qui en résulte tend à équilibrer le poids du dépôt qui se forme.

Lorsque le dépôt a cessé de se produire et que le régime transitoire a pris fin, le fléau a repris sa position horizontale. Le moteur est alors arrêté et V reste fixé à la valeur $V_o + \Delta V_o$ qui donne une force électrostatique compensant le poids du dépôt formé.

3. RESULTATS OBTENUS

L'étude du comportement de la microbalance, munie de son asservissement, sous vide poussé, a révélé un fonctionnement satisfaisant du système asservi et montré la très grande sensibilité de l'ensemble.

Malheureusement cette étude a permis aussi de révéler quelques difficultés pratiques d'utilisation (sensibilité aux vibrations, influence de la lumière parasite, dérives thermiques) dont certaines sont pratiquement insurmontables eu égard à l'application envisagée.

- En premier lieu, lors d'une évaporation les atomes d'évaporant et de gaz résiduels qui viennent frapper la nacelle ont tendance à déplacer le fléau (43) vers le haut et par suite à compenser (et même au delà) l'augmentation de masse de la nacelle, la réaction du servomécanisme est ainsi faussée et il est impossible de connaître avec précision au cours du dépôt la masse déposée.

- D'autre part, on constate une dérive d'origine thermique d'importance considérable. (83) (84). En effet le rayonnement du creuset provoque une dilatation du fil de torsion et des bras de fléau introduisant un déplacement de la position de référence de celui-ci. En raison de la faible conductibilité thermique du quartz le régime transitoire est très long et il faut attendre plusieurs heures après la fin de l'évaporation pour retrouver l'équilibre thermique initial.

CONCLUSION

Dans ces conditions l'emploi d'une microbalance mécanique s'est révélé peu intéressant puiqu'il est impossible de déterminer à l'aide de ce dispositif les masses déposées par continuité et nous avons abandonné ce procédé au profit de la méthode piézoélectrique.

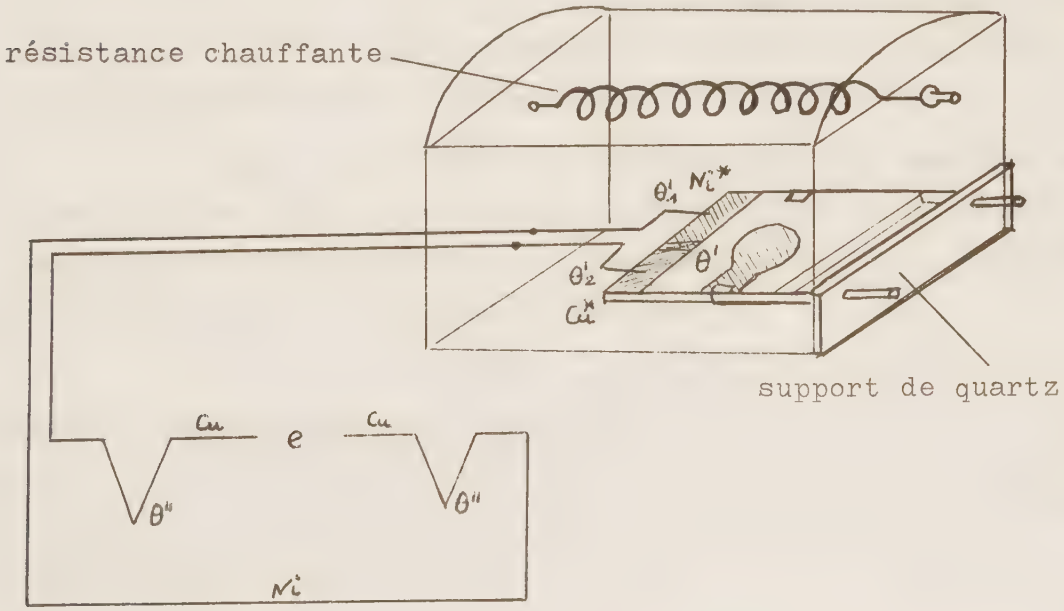
ANNEXE 3

REGULATEUR DE TEMPERATURE POUR MICROBALANCE A QUARTZ VIBRANT

1. INTRODUCTION

Le procédé piézoélectrique de détermination de la masse d'une couche mince évaporée sur un support ne peut être employé par continuité avec une précision satisfaisante qu'à la condition de maintenir constante pendant toute l'évaporation la température du quartz de mesure.

La température du quartz est maintenue constante en disposant à proximité une résistance chauffante. La puissance fournie à cette résistance est réglée soit manuellement, soit automatiquement par un régulateur (39), grâce au signal fourni par un capteur thermoélectrique qui, solidaire du quartz, mesure sa température sans affecter sa vibration. Dans ces conditions, la f.e.m. e (mesurée) engendrée par le thermocouple solidaire du quartz doit être égale à la valeur de référence e_o correspondant à la température θ_o de régulation choisie.



- figure 49 -

La sujétion du réglage manuel n'étant pas sans inconvénients du fait de la complexité des essais effectués sous vide, il est apparu intéressant de pouvoir disposer d'une régulation électronique.

2. CARACTERISTIQUES DU DISPOSITIF A REALISER

Nous pouvons remarquer que la courbe de variation de la fréquence en fonction de la température présente un certain phénomène d'hystérésis qui s'annule pour T = 87°C. Nous choisirons donc cette température pour la régulation ultérieure des quartz.

La température étant un paramètre perturbateur de la mesure des épaisseurs, il importe que la régulation soit aussi fine que possible. Compte tenu des autres facteurs qui interviennent,nous allons définir la précision qu'il serait souhaitable d'obtenir. Une même incertitude sur la mesure de la fréquence entraînera une incertitude différente sur la mesure de l'épaisseur suivant le métal déposé : elle sera maximale pour le métal le moins dense c'est-à-dire dans notre cas pour l'argent. Une incertitude de 1 Å est jugée satisfaisante, la variation de fréquence correspondante est avec notre montage de 6 Hz environ. Il en résulte d'après la courbe qu'autour du point de régulation choisi la température ne devra pas varier de plus de 0,5°C. Pour obtenir ce résultat une régulation de température s'avère nécessaire et nous devrons maintenir constante à 2 μV près la f.e.m. du thermocouple avec un dispositif de chauffage asservi.

Compte tenu d'une étude préliminaire (33), nous nous sommes orientés vers les régulateurs à action continue conçus de telle sorte que la dérivée par rapport au temps de la puissance fournie à la résistance chauffante soit proportionnelle à l'écart $e - e_o$.

On peut montrer que le quartz est en relation d'échanges thermiques essentiellement par rayonnement avec le creuset, les parois du boîtier et de l'enceinte, la résistance de chauffage. Pour le quartz à l'équilibre, l'énergie reçue par rayonnement du creuset et de la résistance est égale à celle rayonnée vers les parois.

On peut démontrer que toute variation $\Delta\theta_q$ de la température du quartz peut s'exprimer en fonction des variations de flux ΔF_c reçu du creuset et des variations de puissance fournie au filament par une équation qui s'exprime en transformée de Laplace :

$$a(p)\ \mathcal{L}\,\Delta\theta_q = a(p)\ \mathcal{L}\,\Delta(Ri^2) + \mathcal{L}\,\Delta F_c$$

Cette équation met bien en évidence le rôle du régulateur : celui-ci devra compenser toute variation du flux ΔF_c émis par le creuset par une variation de la puissance $\Delta(Ri^2)$ fournie au filament afin que $\Delta\theta_q$ varie entre des limites telles que la force électromotrice engendrée par le thermocouple demeure égale à e_o à δe près (δe environ 1 μV).

Si la perturbation extérieure reste constante, compte tenu de l'équation précédente et du principe choisi pour la variation de la puissance fournie au filament, et en admettant (ce qui est une approximation) que la mesure de e nous permette de définir rigoureusement θ_q nous pouvons alors exprimer la variation de puissance fournie à la résistance en fonction de $\Delta\theta_q$ et par suite nous pouvons représenter la variation de température du quartz $\Delta\theta_q$ par une équation linéaire du type :

$$C\,\frac{d^2(\Delta\theta_q)}{dt^2} + \alpha\,\frac{d(\Delta\theta_q)}{dt} + \gamma\,\Delta\theta_q = 0$$

Si $\alpha^2 - 4\gamma C \geqslant 0$, on montre que la variation de θ_q en fonction du temps est représentée par une courbe semblable à celle de la figure 50 montrant que la température de régulation ne sera atteinte qu'au bout d'un temps infini. La régulation n'est pas assurée.

Si $\alpha^2 - 4\gamma C < 0$, la solution générale est de la forme

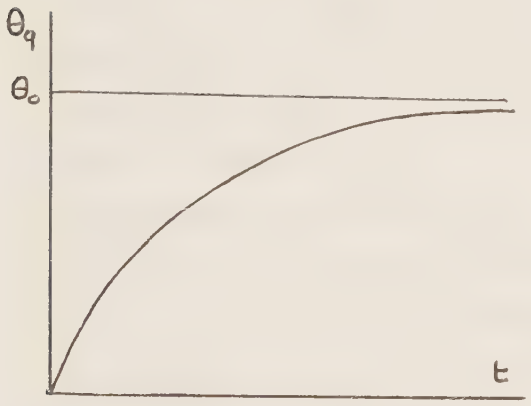
$$\theta_q = e^{-\frac{\alpha}{2C}t} \cdot A\cos(\omega t + \varphi) + \theta_o$$

la courbe représentative (figure 51) montre qu'après un temps t_1 la température oscille autour de la valeur moyenne θ_o avec une amplitude

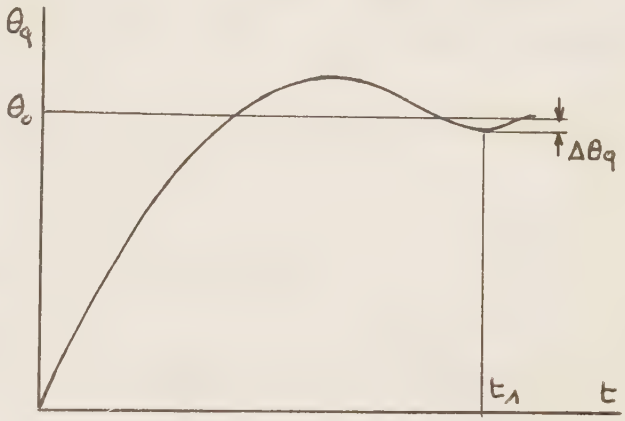
$$\Delta\theta_q = e^{-\frac{\alpha t_1}{2C}}$$

Nous choisissons les valeurs des paramètres du régulateur de façon à obtenir ce mode de régulation avec un amortissement suffisamment rapide pour avoir la précision requise (c'est-à-dire pour que la f.e.m. du thermocouple soit régulée à 1 μV près) dans le temps t_1 le plus réduit.

Il est à noter que dans le cas où ΔF_c reste constante, on pourra avoir $e(\text{mesuré}) = e_o$ si la chaîne du servomécanisme possède une intégration en amont de l'endroit où s'introduit la perturbation.

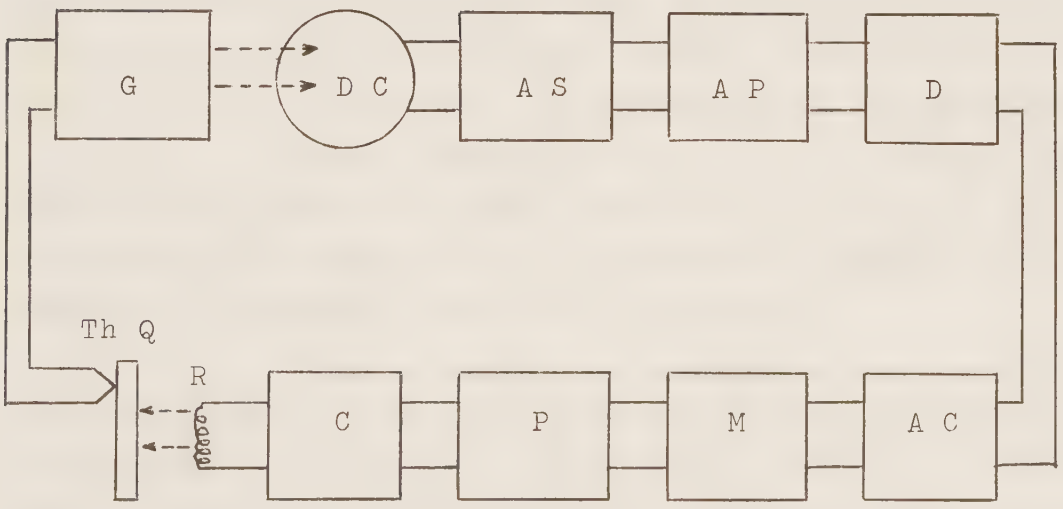


- figure 50 -



- figure 51 -

3. DESCRIPTION



- figure 52 -

A l'entrée du servomécanisme, nous plaçons un détecteur d'écart qui transforme l'écart ε entre la f.e.m. engendrée par le thermocouple et la f.e.m. e_o de régulation choisie en signal électrique qui convenablement amplifié est appliqué à un moteur. Comme pour la microbalance électrostatique nous utilisons une chaîne d'amplification alternative. Le système asservi comprend donc les sous ensembles suivants schématisés sur la figure ci-dessus :

- détecteur d'écart
- amplificateur sélectif
- amplificateur push-pull
- démodulateur et étage de puissance à courant continu
- moteur entraînant un potentiomètre
- étage de sortie délivrant la tension d'alimentation de la résistance de chauffage du quartz.

Le fonctionnement est le suivant :

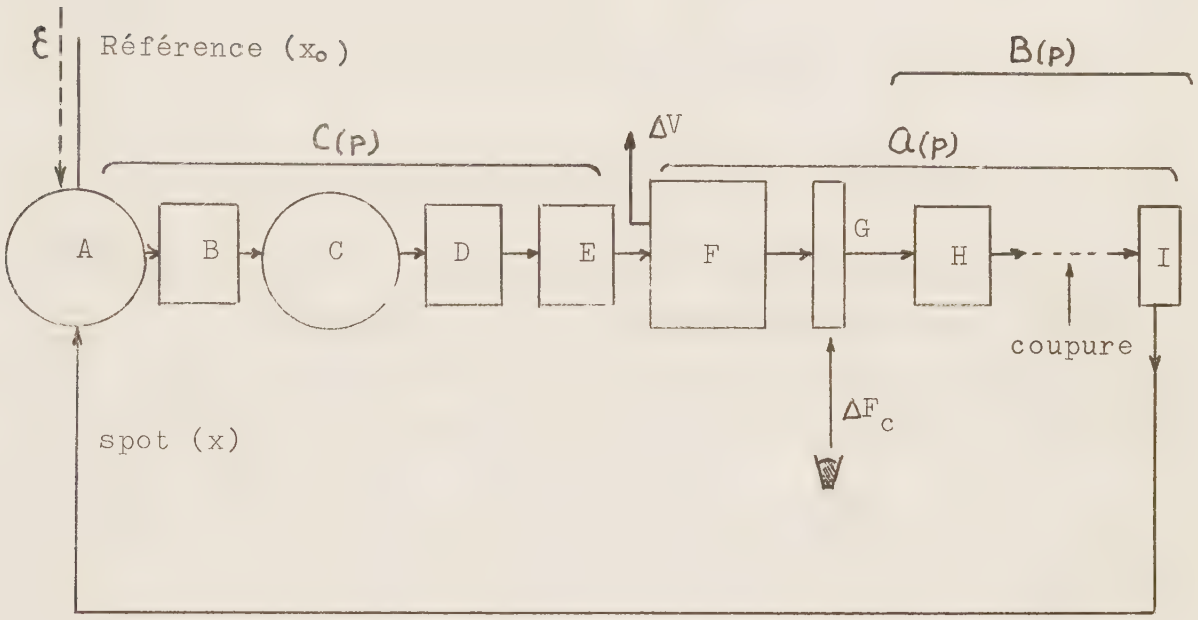
Les bornes de sortie du thermocouple solidaire du quartz sont reliées au cadre d'un galvanomètre choisi pour sa grande résistance vis à vis de celle du thermocouple. La f.e.m. engendrée produit dans le circuit un courant faisant dévier le cadre. Quand la régulation fonctionne, un faisceau lumineux issu d'une fente éclairée donne après réflexion sur le miroir du cadre galvanométrique un spot se formant sur la cellule différentielle du détecteur d'écart, laquelle occupe une position fonction de la f.e.m. e_o correspondant à la température θ_{q_o} de régulation choisie.

En état d'équilibre thermique, $e = e_o$ les deux plages de la cellule sont également éclairées, aucun signal n'est issu du pont dans laquel elle est insérée et l'induit du moteur est immobile : la puissance fournie à la résistance chauffante est constante.

Lorsque par suite d'une modification des conditions extérieures (apport de chaleur pendant l'évaporation par exemple) cet état d'équilibre est rompu $e \neq e_o$: les deux plages de la cellule sont inégalement éclairées et le signal issu du pont est appliqué après amplification à l'induit du moteur. Celui-ci au cours de sa rotation entraîne le curseur d'un potentiomètre lequel délivre la tension d'entrée de l'étage de sortie. La puissance fournie à la résistance chauffante varie jusqu'à ce que la f.e.m. soit à nouveau $e = e_o$.

4. ETABLISSEMENT DES FONCTIONS DE TRANSFERT

Le diagramme fonctionnel du système d'asservissement complet est



- figure 53 -

Par analogie avec l'étude concernant la microbalance électrostatique nous pouvons écrire :

- fonction de transfert de l'ensemble détecteur-ampli-servomoteur-potentiomètre

$$B_1(p) = \frac{\mathcal{L}\alpha}{\mathcal{L}\varepsilon} = \frac{k_1 \cdot \left(\frac{1}{\gamma K \omega}\right)}{(1+p\theta_1)\, p\left(1+p\frac{\theta}{\gamma}\right)} \qquad \frac{\mathcal{L}\Delta V}{\mathcal{L}\varepsilon} = k_3 V_1 B_1(p) = C(p) \qquad [1]$$

- fonction de transfert du convertisseur de puissance

$$B_2(p) = \frac{\mathcal{L}(\Delta R_i^2)}{\mathcal{L}\Delta V} = \frac{k_2}{1+p\theta_2}$$

- fonction de transfert de l'organe régulé

$$\mathcal{L}\Delta\theta_q = \frac{a\, B_2(p)}{a(p)}\, \mathcal{L}\Delta V + \frac{1}{a(p)}\, \mathcal{L}\Delta F_c$$

- fonction de transfert de l'ensemble thermocouple-galvanomètre

On peut en première approximation admettre que

$$\frac{\mathcal{L}\, e_{(mes)}}{\mathcal{L}\, \Delta\theta_q} = \frac{1}{\alpha_{Ni} - \alpha_{Au}}$$

L'équation du mouvement du galvanomètre s'exprime en transformées de Laplace par

$$(p^2 I + pF + k)\,\mathcal{L}x = K_1 \frac{\phi_o}{R}\,\mathcal{L}\, e_{(mes)}$$

ce qui fait que

$$\mathcal{L}x = a(p)\,\mathcal{L}\Delta V + B(p)\,\mathcal{L}\Delta F_c \qquad [2]$$

Relation entre ΔF_c et ε d'une part, ΔF_c et ΔV d'autre part :

Pratiquement, la chose importante est de savoir comment à une variation de flux thermique ΔF_c le système répond par la valeur de ΔV ou la déviation ε du spot. Comme l'entrée est constante, puisque le système est un régulateur, nous avons :

$$\mathcal{L}\varepsilon = \mathcal{L}x_o - \mathcal{L}x \quad \rightarrow \quad \mathcal{L}\varepsilon = -\mathcal{L}x \qquad [3]$$

La comparaison des équations [1] [2] [3] permet d'écrire :

$$\mathcal{L}\Delta V = -\frac{B(p)\,C(p)}{1 + a(p)\,C(p)}\,\mathcal{L}\Delta F_c \quad , \quad \mathcal{L}\varepsilon = -\frac{B(p)}{1 + a(p)\,C(p)}\,\mathcal{L}\Delta F_c$$

On remarque que pour l'état statique correspondant à $t \rightarrow \infty$ pour ΔF_c constant, les valeurs de ΔV et ε sont $\varepsilon = 0$, $\Delta F_c = K\Delta V$, K = cste. Par ailleurs, la réponse de ΔV ou de ε à une perturbation de ΔF_c égale à un échelon, tend vers l'état statique au cours d'un régime transitoire plus ou moins amorti si le système est stable.

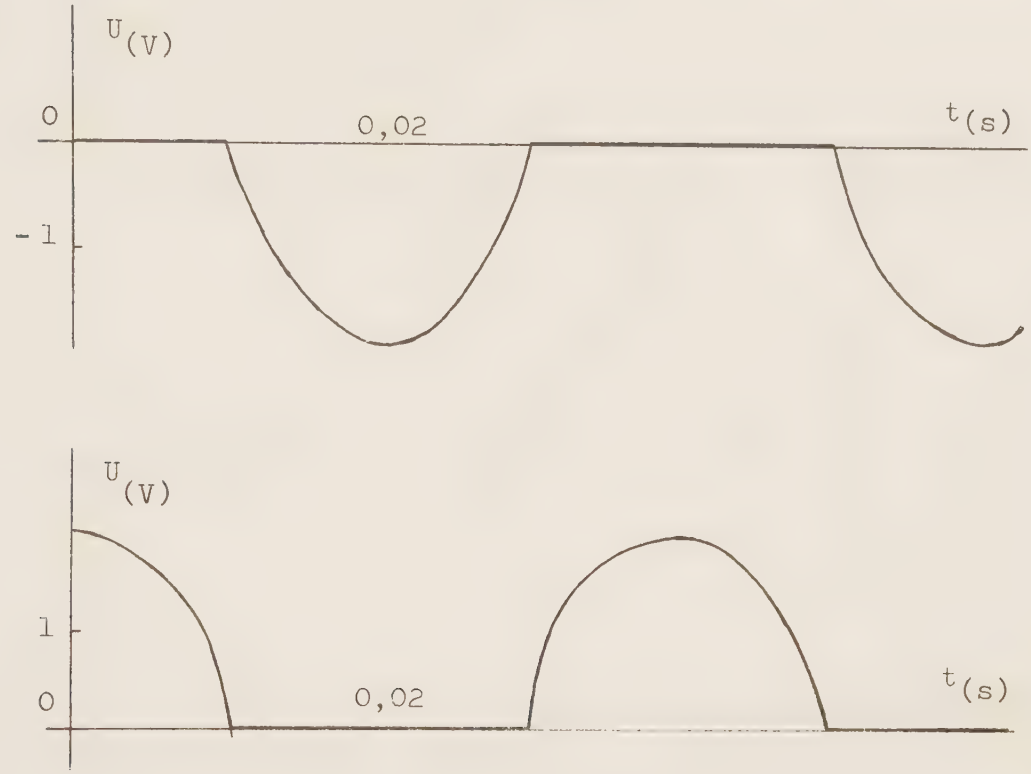
5. CONSTITUTION ET COMPORTEMENT DU SYSTEME ELECTRONIQUE

Le schéma de la figure 54 donne les éléments passifs et actifs composant le système électronique.(Voir annexe IV page 123)

Les courbes de la figure 55 donnent les variations de la d.d.p. : $V_E - V_o$, existant entre les bornes de sortie du démodulateur pour deux positions du spot symétriques par rapport au centre de la cellule.

Ainsi le moteur est amené à tourner dans un sens ou dans l'autre selon le signe de cette tension de sortie.

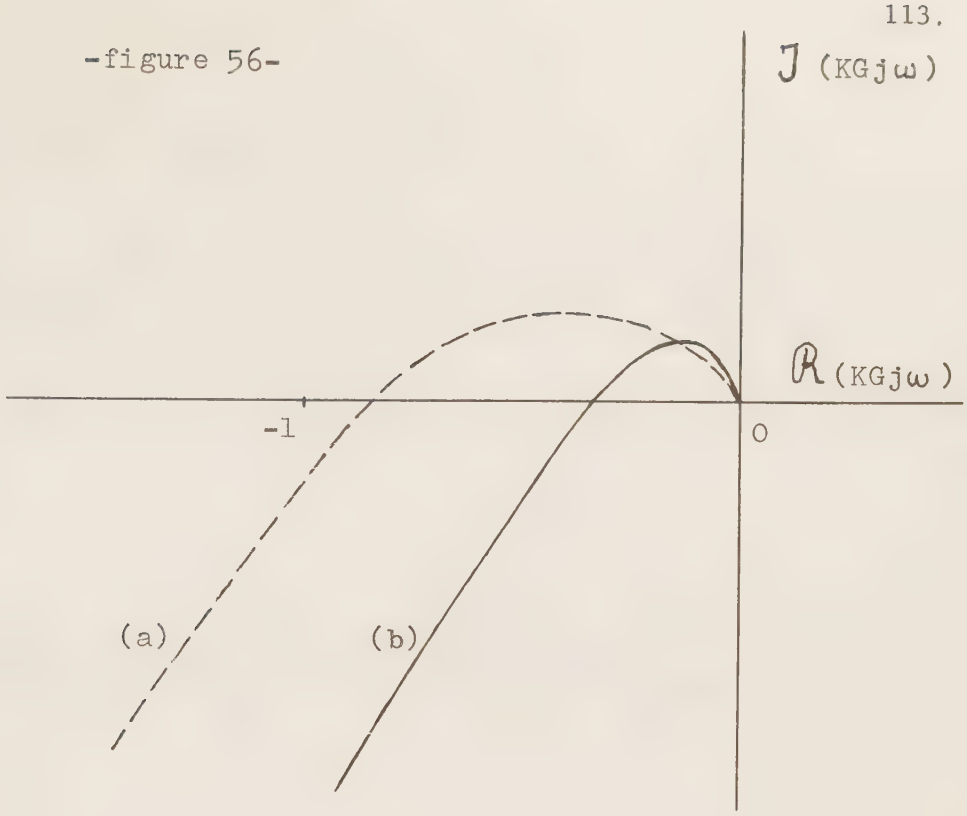
-figure 55-



6. STABILITE

La courbe (a) de la figure 56 représente la fonction de Nyquist, KG(p) = A(p) C(p) dans le plan complexe avec $p = j\omega$, lorsque le régulateur fonctionne sans correcteur ; la courbe (b) lorsqu'il fonctionne avec correcteur.

-figure 56-



Elles sont relevées expérimentalement en appliquant entre les bornes du galvanomètre la tension : $e = e_o + \Delta e_o \cos\omega t$

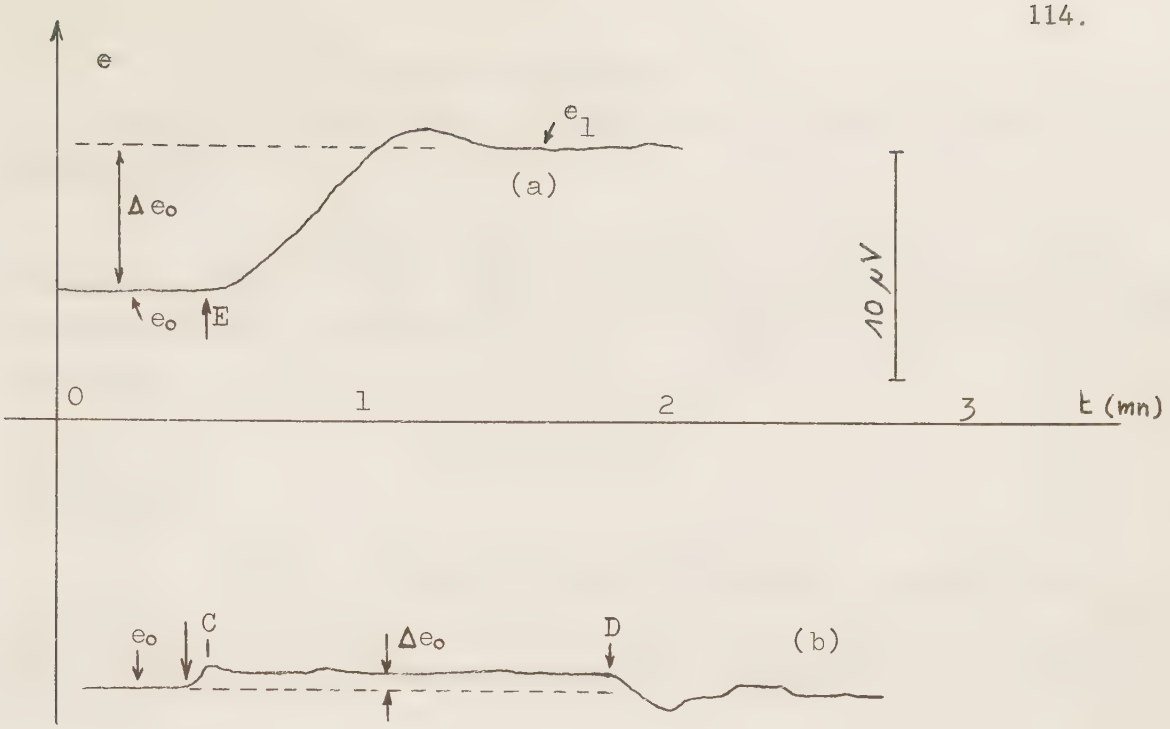
et en recueillant entre les bornes de sortie du thermocouple la tension

$$e_s = e_1 + \Delta e_o \left| KG(j\omega) \right| \cos(\omega t + \varphi)$$

On constate que la courbe (b) révèle une marge de gain et une marge de phase suffisantes pour assurer un amortissement satisfaisant au régime transitoire.

7. REPONSE DU SYSTEME A UNE PERTURBATION EXTERIEURE

a) En l'absence de perturbation sensible, on constate que e reste égal à e_o à 1 μV près et la fréquence F du quartz reste constante à 1 ou 2 Hz près ;



b) On déplace brusquement en E le chariot porteur de la cellule de façon telle que e_o varie de Δe_o (fig.57a). Des équations précédentes, on déduit :

$$Lx = \frac{A.C}{1 + A.C} Lx_o$$

On constate alors que e variant, comme l'indique la courbe (a) de la figure , traduit un amortissement satisfaisant du régime transitoire. On observe alors qu'à l'état statique $x = x_o + \Delta x_o$, ou encore $e = e_o + \Delta e_o = e_1$;

c) e en l'absence de perturbation se maintenant constant, en C, on découvre brusquement le creuset vide, porté à une température voisine de 1200°C. Les équations précédentes donnent :

$$L = - \frac{B}{1 + A.C} L \Delta F_c$$

à l'état statique : $\varepsilon = 0$ et $x = x_o$ et $\Delta V = K'.\Delta F_c$ (K' : constante).

En D, on masque brusquement le creuset. La courbe (b) de la figure 57 exprime alors une régulation convenable assurée par le servomécanisme.

La fréquence F varie au plus de 15 Hz lorsque le creuset étant porté à 1200°C, mais vide de matériau à évaporer, on passe d'un régime stationnaire où le creuset est masqué à un régime stationnaire où il est découvert.

CONCLUSION

Ainsi, cet appareil permet de réguler au cours d'une évaporation la température d'un quartz vibrant à l'intérieur d'une plage telle qu'il n'en résulte qu'une perturbation négligeable sur la fréquence du quartz.

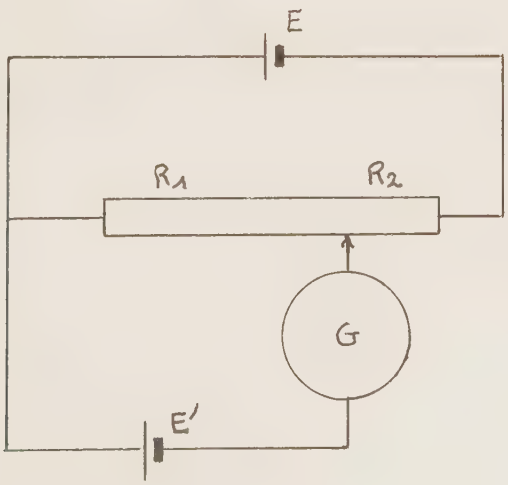
ANNEXE 4

AMPLIFICATEUR GALVANOMETRIQUE TRANSISTORISE A DISPOSITIF AUTOMATIQUE DE CORRECTION DE DERIVE POUR LA MESURE DES FAIBLES f.e.m.

1. PRINCIPE RETENU (49)

Le problème posé consistait en la détermination en continu de f.e.m. engendrées dans des circuits thermoélectriques en couches minces. La méthode d'opposition dans sa réalisation classique ne permet pas une bonne continuité dans le temps des mesures, aussi nous avons choisi d'utiliser le principe du compensateur de Lindeck-Rothe pour sa plus grande sensibilité et sa plus grande souplesse de mise en oeuvre dans un montage automatisé.

Le principe est le suivant (fig. 58) : Alors que dans la méthode d'opposition classique on applique la tension constante E, en opposition avec celle E' à mesurer, par l'intermédiaire d'un potentiomètre (R1/R2), dont on déplace le curseur, ici on fixe la valeur des résistances du pont et l'on fait varier la f.e.m. d'opposition jusqu'à obtenir un courant nul dans le galvanomètre détecteur ; alors $E' = E\,R_1/(R_1 + R_2)$ comme dans la méthode classique. Le rôle de l'amplificateur galvanométrique est, d'une part, d'augmenter la sensibilité du galvanomètre détecteur de zéro, et, d'autre part, par l'intermédiaire des circuits associés, de fournir la f.e.m. d'opposition E.



-figure 58 -

L'adoption de ce montage présente, par rapport au système classique, un certain nombre d'avantages. En effet, avec le montage classique, pour effectuer une mesure précise, il faut réunir certaines conditions :

- en premier lieu la tension E, aux bornes de l'ensemble R_1-R_2 doit être rigoureusement constante. Elle est prélevée en général aux bornes d'un dispositif potentiométrique alimenté par un accumulateur dont la f.e.m. est sujette à variation dans le temps. Cette condition entraîne un réajustement périodique du réglage, et nécessite un dispositif de comparaison à une f.e.m. étalon.

- de plus la f.e.m. E' à mesurer, étant par essence même variable,il en résulte, dans le montage classique, un déplacement du curseur du potentiomètre R_1-R_2, donc une usure de celui-ci, qui entraînera à plus ou moins longue échéance des frais de remise en état élevés, puisqu'il s'agit d'un (ou le plus souvent de plusieurs) potentiomètre de haute précision.

- un autre inconvénient réside dans la nécessité, si l'on veut une bonne précision de mesure, de maintenir l'ensemble du pont à température constante, pour éliminer les variations de résistance et de f.e.m. parasites.

Dans notre montage au contraire, de par son principe même, il y a peu de pièces en mouvement et de nombreux éléments peuvent présenter des dérives d'ordre thermique sans inconvénient. Seules les résistances R_1 et R_2 doivent être maintenues dans des conditions thermiques constantes, ce qui sera d'autant plus facile que le courant qui les traverse est faible (moins de 1 μA).

Le premier intérêt de notre système,en dehors de son automatisme, est donc de réduire le nombre d'éléments de valeur soumis à usure (commutateurs, potentiomètres) et d'éviter la plupart des problèmes de dérive thermique des éléments du pont, ce qui élimine tous les dispositifs de correction et de comparaison que l'on trouve dans le montage classique.

2. DESCRIPTION

Le dispositif comporte deux chaînes d'asservissement ayant une partie commune, et un dispositif séquentiel, commandé par un enregistreur multivoie, permettant la mise en oeuvre alternative de l'une ou l'autre chaîne pendant des temps définis, en liaison avec le sélecteur de voie de l'enregistreur . La première chaîne d'asservissement réalise la mesure proprement dite, selon le principe décrit ci-dessus. La seconde chaîne a pour rôle de corriger à intervalles de temps réguliers (en pratique après chaque enregistrement de la f.e.m. mesurée) les dérives éventuelles du zéro du galvanomètre.

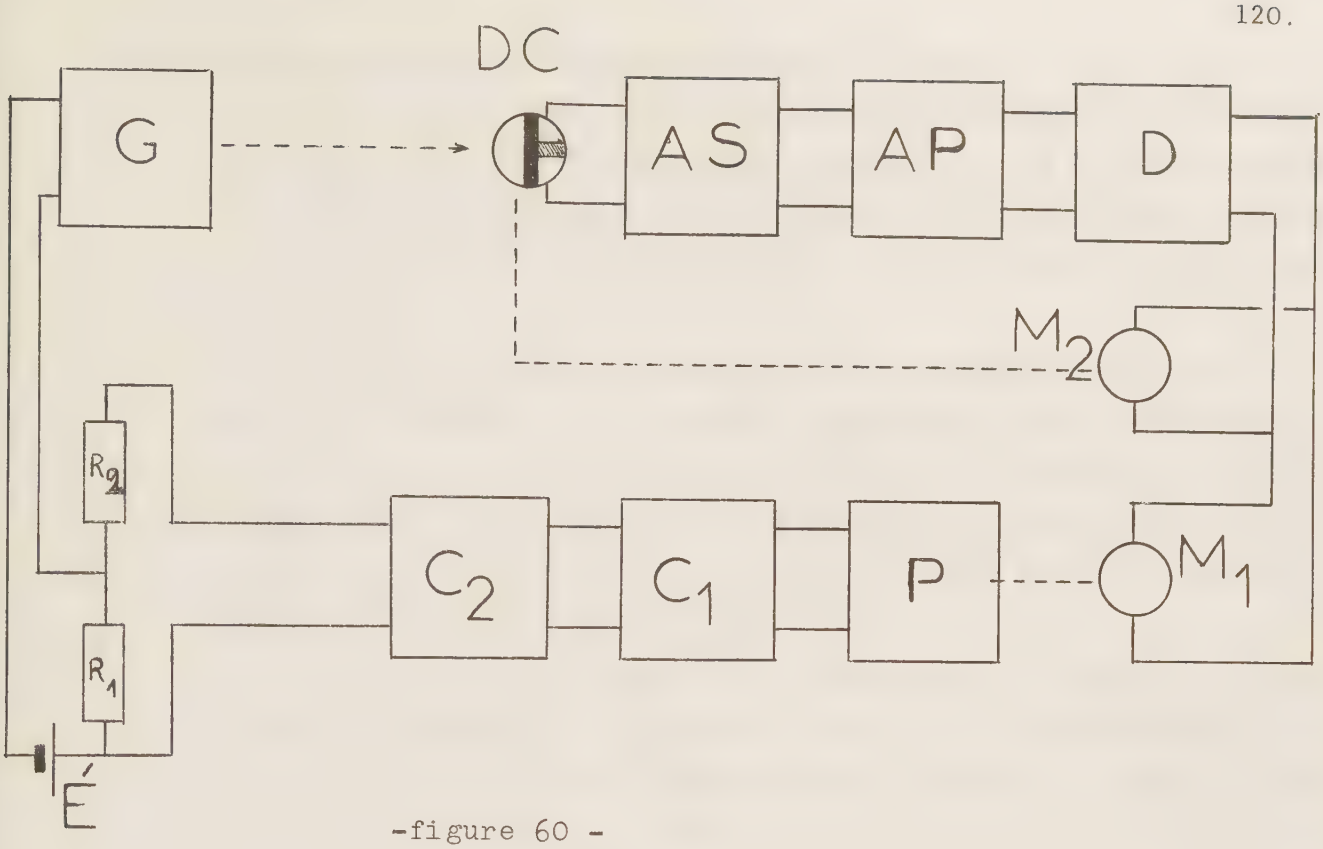
La première chaîne d'asservissement comprend les éléments suivants : G, galvanomètre ; DC, double cellule insérée dans un pont alimenté par une tension sinusoïdale $V_m \cos\omega t$, de fréquence égale à celle du réseau ; AS, amplificateur sélectif avec pont double en T ; AP, amplificateur push-pull ; D, démodulateur ; M_1, servomoteur à courant continu ; P, potentiomètre ; C_1, correcteur de phase ; C_2, convertisseur de puissance fournissant la tension E (fig.59).

La seconde chaîne comprend sensiblement les mêmes éléments, à savoir : G, galvanomètre ; DC, double cellule suivie de l'amplificateur sélectif AS, de l'amplificateur de puissance AP et du démodulateur D ; M_2, servomoteur d'entraînement du chariot porte-cellule.

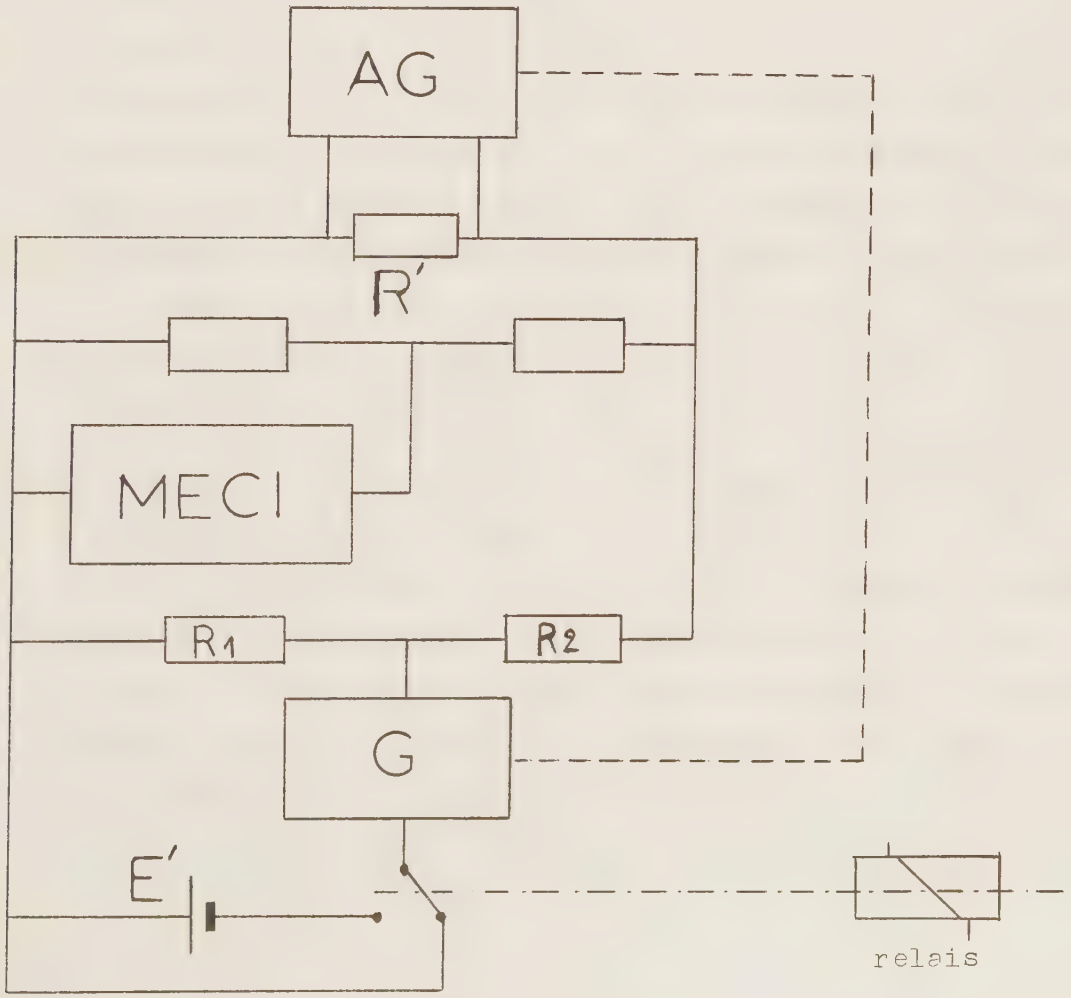
3. FONCTIONNEMENT

Le galvanomètre est inséré dans le circuit d'opposition conformément au schéma de la figure 58. Le spot se forme sur la cellule différentielle dont les deux plages sont inégalement éclairées lorsqu'un courant de déséquilibre traverse le galvanomètre. Il en résulte un signal sinusoïdal aux bornes du pont $\frac{\varepsilon V_m}{\alpha} \cos\omega t$ proportionnel à l'écart $\varepsilon = x_o - x$ entre l'abscisse x_o du centre de la cellule et celle x du centre du spot. A la sortie du démodulateur apparaît une tension redressée U appliquée aux bornes de l'induit du moteur. Le rotor entraîne le curseur d'un potentiomètre commandant, par l'intermédiaire d'un étage de puissance,

- figure 59 -



-figure 60 -



le courant circulant dans une résistance R' aux bornes de laquelle apparaît une tension de l'ordre du volt. Un montage potentiométrique permet de prélever, d'une part la tension d'opposition $ER_1/(R_1 + R_2)$, et, d'autre part, une tension proportionnelle à E, mais dont l'ordre de grandeur est compatible avec la gamme de l'enregistreur multivoie sur une entrée duquel elle sera appliquée.

L'ensemble du dispositif est représenté figure 60 , sur laquelle on remarque en AG la partie électronique (détaillée fig. 55) du système. Le dispositif a été calculé afin que le temps de réponse soit toujours très inférieur à la durée du cycle de l'enregistreur associé. En modifiant le rapport $R_1/(R_1 + R_2)$ on peut faire varier le gain de l'amplificateur galvanométrique de 1 à 10^4.

Lorsque la mesure est enregistrée, un dispositif à came solidaire du sélecteur de voie met en oeuvre, par l'intermédiaire d'un relais, la seconde chaîne d'asservissement. Les divers contacts du relais permettent simultanément de couper l'alimentation de l'étage de sortie de l'amplificateur galvanométrique, et de mettre hors circuit le générateur thermoélectrique E'. Le galvanomètre est alors inséré dans un circuit ne comprenant que R_1. Dans ces conditions, la position du spot résulte uniquement des f.e.m. parasites d'origine thermoélectrique prenant naissance aux bornes du galvanomètre, et de la dérive mécanique de son zéro (résultant de l'action d'une variation de température sur sa suspension). La deuxième chaîne d'asservissement doit compenser ces diverses dérives qui se manifestent par un déplacement de la position de référence du spot. S'il est pratiquement impossible d'éliminer ces dérives, on obtient par contre un résultat équivalent en déplaçant la position de référence de la cellule d'une quantité égale au déplacement du spot dû aux seules dérives. Dans ce but, certains contacts du relais permettent d'appliquer la tension U produite aux bornes du démodulateur par suite de l'écart entre les centres du spot et de la cellule, à un second servomoteur solidaire du dispositif de déplacement du chariot porte-cellule. On a ainsi réalisé un suiveur de spot qui en un temps très court permet de corriger efficacement les dérives. Le dispositif à came coupe alors l'alimentation du relais et les différents circuits sont rétablis pour une nouvelle mesure. L'écart entre la position du centre du spot et celle du centre de la cellule résulte alors exclusivement de l'écart entre E' et $ER_1/(R_1 + R_2)$.

Les diverses dérives sont des phénomènes à variation lente ($< 5.10^{-2}\ \mu V/s$) et le cycle de mesure est court, par suite l'erreur pouvant résulter d'une variation de la position de référence du spot due aux dérives pendant la mesure est parfaitement négligeable.

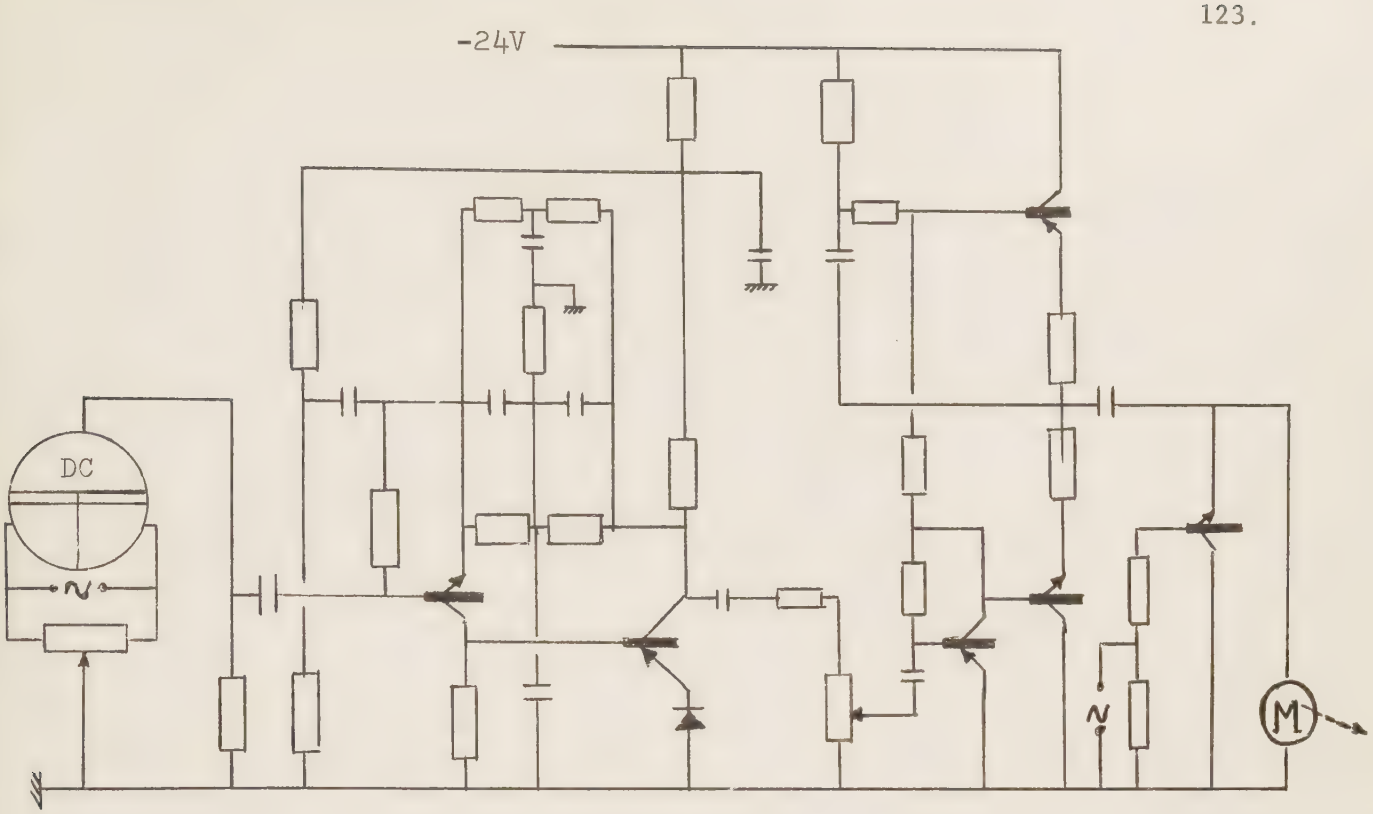
4. CONSTITUTION DU SYSTEME ELECTRONIQUE

La figure 55 donne le schéma électronique de l'ensemble amplificateur et du moteur de commande de la chaîne de correction de dérive. C'est le dispositif déjà utilisé dans le régulateur de température pour microbalance à quartz vibrant. Pour obtenir la chaîne de mesure, il suffit d'adjoindre l'étage de sortie où le curseur du potentiomètre P est entraîné par le micromoteur. Un circuit RC constitue avec l'impédance d'entrée du transistor de sortie un correcteur de phase dont l'efficacité est suffisante pour assurer un fonctionnement stable sans oscillations de pompage de l'ensemble.

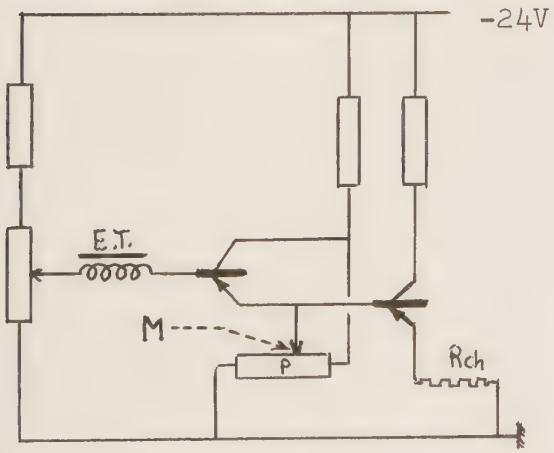
5. REPONSE DU SYSTEME A UNE PERTURBATION

En l'absence de perturbation on constate que $ER_1/(R_1 + R_2)$ reste égal à E'_o à mieux que 0,1 μV près. Si l'on déplace le chariot porte-cellule de façon brusque, ce qui revient à simuler une variation $\Delta E'_o$ de E'_o, on constate une réponse transitoire montrant un amortissement satisfaisant ainsi que le montre la figure 61 : le temps de réponse est inférieur à 2,5 s pour une perturbation de 6 μV, correspondant (pour le galvanomètre employé) au maximum possible de déplacement du spot, devant la double-cellule (l'une des cellules étant alors non éclairée), ce qui, comparé à la durée du cycle de notre enregistreur (36 s), garantit la précision, puisque l'état statique sera atteint lors de l'enregistrement ; et à l'état statique $E' = E'_o + \Delta E'_o$ à ε' près. ε' représente la sensibilité du dispositif, limitée en pratique par le seuil de déclenchement du moteur d'asservissement, de l'ordre de 80 mV, ce qui représente une incertitude de 0,06 μV sur E' et ne présente pas d'inconvénient pour l'utilisation prévue.

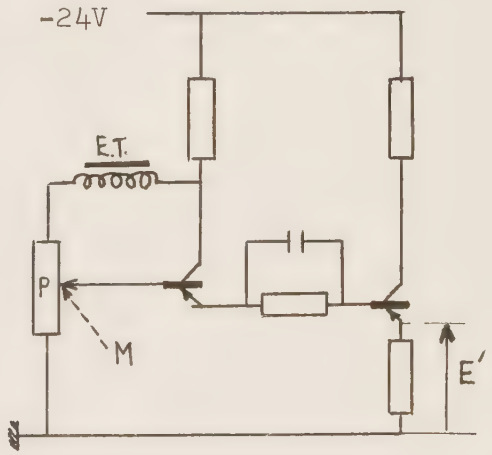
-figure 55-



partie de la chaine d'asservissement commune aux régulateurs de température et à l'amplificateur galvanométrique (amplificateur et suiveur de spot).

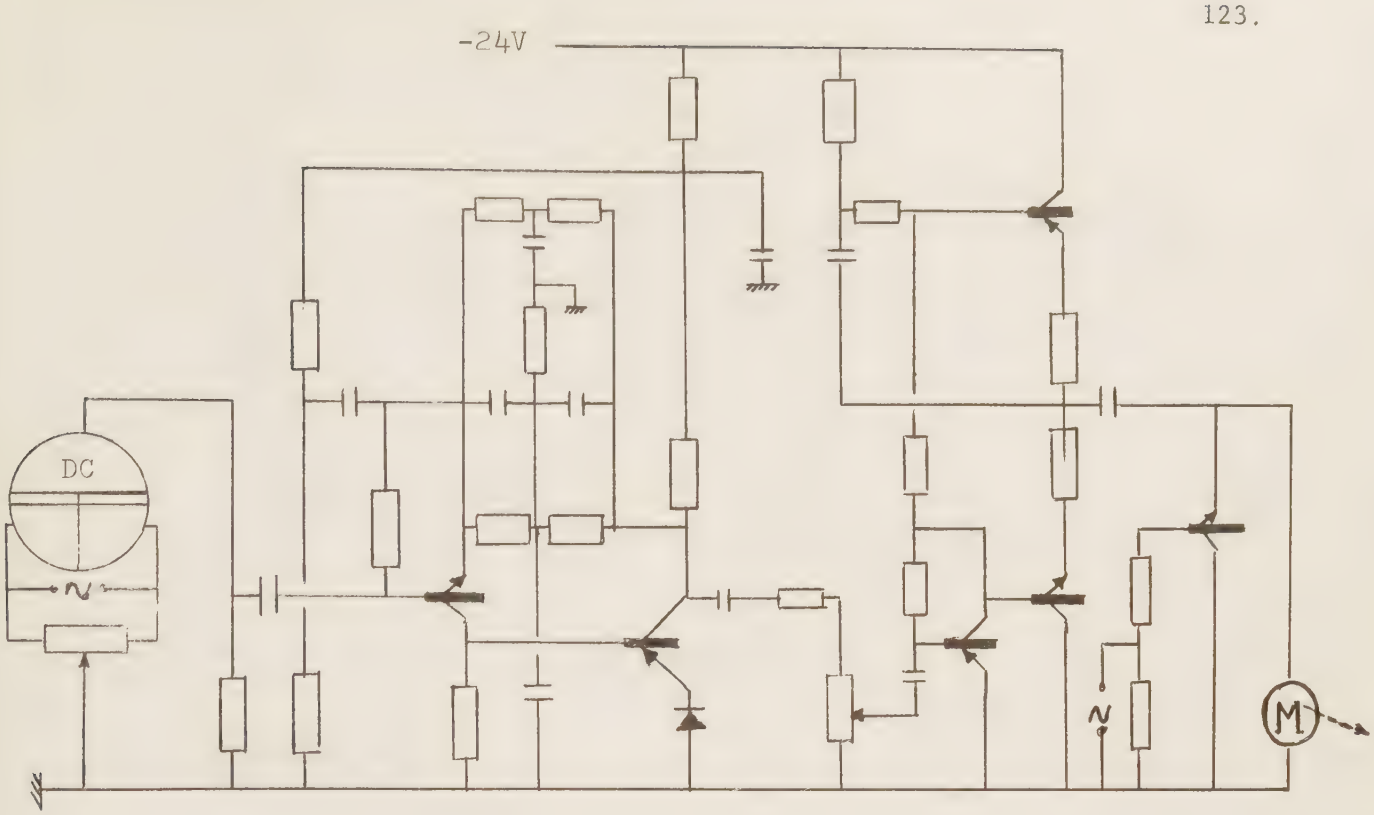


étage de sortie du régulateur de température pour quartz vibrant

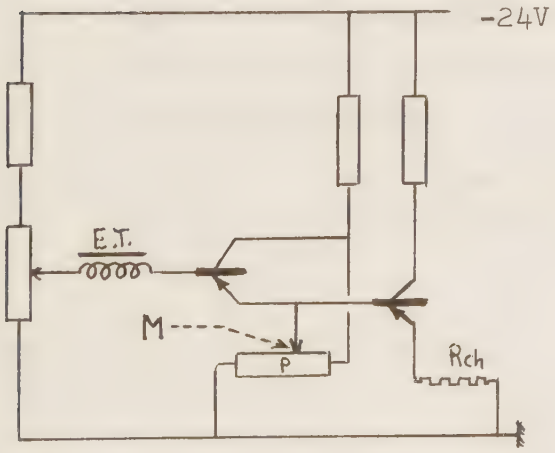


étage de sortie de l'amplificateur galvanométrique

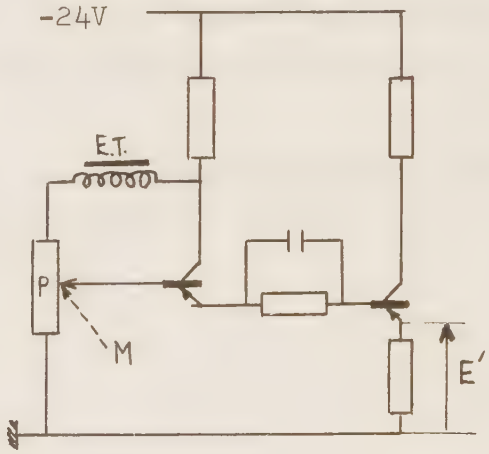
-figure 55-



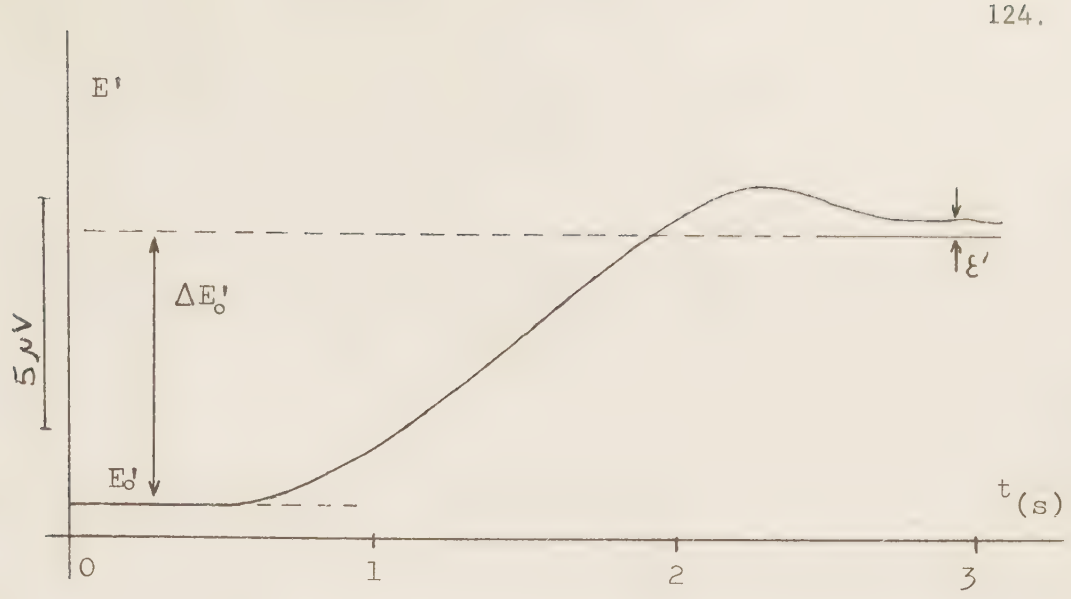
partie de la chaine d'asservissement commune aux régulateurs de température et à l'amplificateur galvanométrique (amplificateur et suiveur de spot).



étage de sortie du régulateur de température pour quartz vibrant



étage de sortie de l'amplificateur galvanométrique



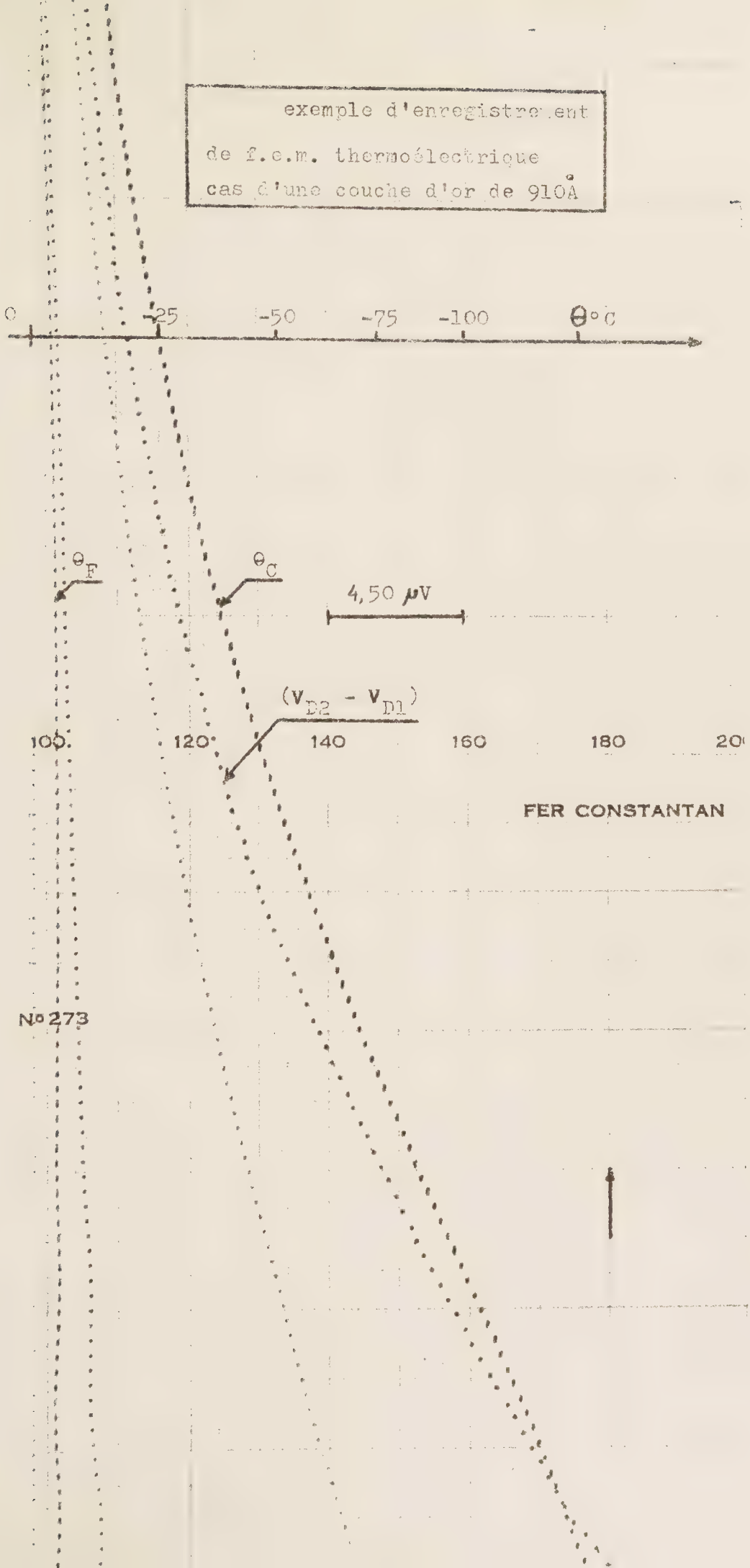
-figure 61-

6. PERFORMANCES

Cet appareil nous permet d'effectuer des mesures automatiques de faibles f.e.m. avec une sensibilité inférieure à 1/10 μV et un temps de réponse très court (2,5 s pour un signal d'entrée d'amplitude maximum). La précision de la mesure n'est limitée que par celle des résistances R_1-R_2 du pont diviseur, puisque, grâce à la chaîne de correction, les f.e.m. parasites sont éliminées, ce qui, compte tenu de l'emploi de résistances à haute stabilité et faible coefficient de température, n'est pas une limitation importante.

La figure jointe donne un exemple d'enregistrement réalisé lors de l'étude thermoélectrique d'une couche d'or de 910 Å.

exemple d'enregistrement
de f.e.m. thermoélectrique
cas d'une couche d'or de 910Å



BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1 Abelès F, Theye M.L. Phys. Let. 4 (1963) 348

2 Abelès F Journ de Phys. 29 (1968) C 2-37

3 Abelès F, Nguyen Van V, Journ de Phys. 79 (1970) C1

4 Angus R K, Dalgliesh I D, Phys Letters 31 (1970) 280

5 Aziz et Scott Canad J Phys 35 (1957) 785

6 Azbel M Ya Usp Fiz Nauk 98 (1969) 601

7 Belhache JJ, Lecordier J C, Colombani A, CRAcad Sc B269 (1969)

8 Benel H Istambul Univ Fen Fak C 19 (1954) 162

9 Benel H Istambul Univ Fen Fak C 21 (1956) 26

10 Blanc-Lapierre A, Perrot M, memorial Sc Phys 1957

11 Bohm H V, Easterling V J, Phys Rev 128 (1962) 1021

12 Boulesteix C, thèse, Cah Phys 197 (1957) 1

13 Boulesteix C, Marraud A, Rateau R, surf Sci 12 (1968) 75

14 Bousquet P, Ann Phys 2 (1957) 163

15 Bousquet P, Rouard P, J Phys Rad 21 (1960) 873-892

16 Broquet P, Nguyen Van V, Surf Sci 6 (1967) 98

17 Chambers R G , Proc Roy Soc (London) A 202 (1950) 378

18 Chambers " A 215 (1952) 481

19 Chauvineau J P, thèse réf CNRS AO 5401, Orsay (1971)

20 Chauvineau J P, Croce P, CR Acad Sci 266B (1968) 1622

21 Chauvineau J P, Devant G, Gandais M, Proc Sec Coll on thin films Budapest (1957) 63

22 Choppra K L, Bobb L C, Francombe M H, J Appl Phys 34 (1963) 1699

23 Colombani A, Memorial Sc Phys (1955) 58

24 Colombani A, Ranc G, CR Acad Sc 232B (1951) 1344

25 Colombani A, Ranc G, CR Acad Sc 233B (1951) 47

26 Cotti P, Helv Phys Acta 38 (1965) 801

27 Dinh Vuong Bin, CR Acad Sc 257B (1963) 1064

28 Esterman I, Schlesinger T, Quant relat prop micros, Israël Univ Press (1969) 487

29 " " Journ. Appl Phys 41 (1970) 2802

30 Faure A, thèse Docteur Ingénieur, Rouen (1969)

31 Fuchs K, Proc Cambridge Phil Soc 34 (1938) 100
32 Gaidukov Yu P, Sov Phys Usp 13 (1970) 194
33 Gouault J, thèse réf CNRS AO 1127 (1966)
34 Gouault J, CR Acad Sc 262B (1966) 461
35 Gouault J, CR Acad Sc 261 (1965) 5007
36 Gouault J, Journ Phys Appl 24 (1963) 169A
37 Gouault J, Colombani A, Brevet CNRS
38 Gouault J, Hubin M, CR Acad Sc 265B (1967) 1478
39 Gouault J, Hubin M, Leplat J P, Rev Phys Appl 2 (1967) 289
40 Gouault J, Hubin M, Richon G, Thin solid films 11 (1972) 389-399
41 Greene R F, Phys Rev 141 (1966) 687
42 Greene R F, Phys Rev 141 (1966) 690
43 Houde A L, Vac. Microb. Techn., Plenum Press, 3 (1963) 109
44 Hubin M, Paupy J C, Gouault J, CR Acad Sc 269B (1969) 838
45 Hubin M, thèse Docteur Ingénieur, Rouen (1967)
46 Hubin M, Gouault J, CR Acad Sc 273B (1971) 213
47 Hubin M, Gouault J, CR Acad Sc 273B (1971) 797
48 Hubin M, Gouault J, CR Acad Sc 275B (1972) 195
49 Hubin M, Paupy J C, Gouault J, Mesures 36 (1971) 90
50 Huebener R P, Phys Rev 135A (1964) 1281
51 Huebener R P, Phys Rev 136A (1964) 1740
52 Justi E, Kohler M, Lautz G, Zeit. Naturf. 6 (1951) 544
53 Kittel C, Introduction à la physique de l'état solide, Dunod (Paris) (1970)
54 Lebèque M, J. Phys. 24 (1963) 709
55 Leonard W, Lin S F, J Appl Phys 41 (1970) 1868
56 Leonard W, Lin S F Thin solid films 11 (1972) 273
57 Le Mezec J, Techniques de l'ingénieur E (1960) 1
58 Lostis P, revue d'optique 1 (1959)
59 Lucas M S P, J. Appl Phys 36 (1965) 1632
60 Mac Donald D K C, Thermoelectricity, John Wiley (N Y) (1962)
61 Malavard L, technique du laboratoire de phys, CNRS
62 Mayadas A F, Schatzkes M, Janak J F, Appl phys let 14 (1969) 345
63 Mayadas A F, Schatzkes M, Phys Rev B1 (1970) 1382
64 Mayadas A F, J Appl phys 39 (1968) 4241
65 Mayer H, Physik dünner Schichten, Stuttgart (1955)
66 Mayer H, cité dans Neugebauer, structure and properties of thin films, John Wiley (N Y) (1959)

67 Michon P, thèse réf CNRS AO 5966, Rouen (1971)

68 Morse R W, Myers A, Walker C T, Phys Rev Let 4 (1969) 605

69 Morse R W cité dans Harrisson and Webb, the Fermi surface, John Wiley (N Y)

70 Mott N F, Jones H, the theory of the properties of metals and alloys Oxford univ Press (1936)

71 Nagpal V P, Duggal V P, thin solid films 9 (1972) 313

72 Nossek R cité dans Mayer, problèmes fondamentaux de la physique des couches minces, Vanden Hoeck und Ruprecht, (Göttingen) (1966)

73 Nossek R, Zeit für Phys. 142 (1955) 321

74 Nossek R, Zeit für Phys. 174 (1963) 296

75 Nguyen Van V, Congrès internationnal sur les couches minces, Cannes (1970)

76 Parrott J E, Proc Phys Soc (London) 85 (1965) 1143

77 Paupy J C, thèse de spécialité, Rouen (1970)

78 Payan R, Rasigni G, CR Acad Sc 262B (1966) 1145

79 Pearson W P, Solid state phys USSR 3 (1961) 1411

80 Philip R, thèse (Marseille), Ann Phys (1960) 805

81 Pippard A B, Phil Trans Roy Soc 250 (1957) 325

82 Pippard A B, the dynamics of conduction electrons, Gordon and Breach (N Y) (1965)

83 Poulis J A, Thomas J M, Vac Microb Tech 3 (1963) 1

84 Poulis J A, Thomas J M J Sci Inst 40 (1963) 95

85 Reimer J, Zeit Naturf. 12 (1957) 525

86 Reynolds F W, Stilwell G R, Phys Rev 88 (1952)

87 Richon G, Gouault J, C R Acad Sci 273B (1971) 749

88 Roaf D J, Phil Trans Roy Soc (London) A255 (1962) 135

89 Rouard P, Memorial Sc Phys (1952) 54

90 Rouard P, Appl Opt 4 (1965) 947

91 Sauerbrey G, Zeit für Phys. 155 (1955) 206

92 Savornin F, thèse Alger, Ann Phys (1960) 1355

93 Savornin F, C R Acad Sc 246 (1958) 2866

94 Shoenberg D, Low temperature physics, Plenum Press (N Y) (1965)

95 Shoenberg D, Phil trans Roy Soc (London) A255 (1962) 85

96 Soffer S B, J Appl Phys 38 (1957) 1710

97 Sommerfeld A, Handb der Phys 24 (1933) 525

98 Sondheimer E H, Adv Phys 1 (1952) 1

99 Touraine A, Colombani A, C R Acad Sc 267B (1968) 296

100 Wilson A H, the theory of metals. Cambridge Univ Press (1958)

101 Worobey W, Lindenfeld P, Serin B, cité dans Mayer, problèmes fondamentaux de la physique des couches minces, Vanden Hoeck (Göttingen) (1966) 601

102 Ziman J M, Electrons and Phonons, Oxford Univ Press (1962)

103 Ziman J M, Adv in Phys 10 (1961) 37

104 Vernotte P, Thermocinétique, (1949) publications scientifiques et techniques du ministère de l'air.